

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. Dezember 2000 (07.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 00/72695 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A23G 1/18, 1/04, 1/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03734

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. Mai 1999 (29.05.1999)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): INSTITUT FÜR LEBENSMITTELWISSENSCHAFT LABORATORIUM FÜR LEBENSMITTEL VERFAHRENSTECHNIK [CH/CH]; ETH-Zentrum/LFO, Schmelzbergstrasse 9, CH-8082 Zürich (CH). CAMILLE BLOCH S.A. [CH/CH]; CH-2608 Courtelary (CH). MAESTRANI SCHOKOLADEN AG [CH/CH]; St. Georgenstrasse 105, CH-9011 St. Gallen (CH). MAX FELCHLIN AG [CH/CH]; Bahnhofstrasse 63, CH-6430 Schwyz (CH). SOCIETE DES PRODUITS NESTLE S.A. [CH/CH]; Entre-deux-Villes, CH-1800 Vevey (CH).

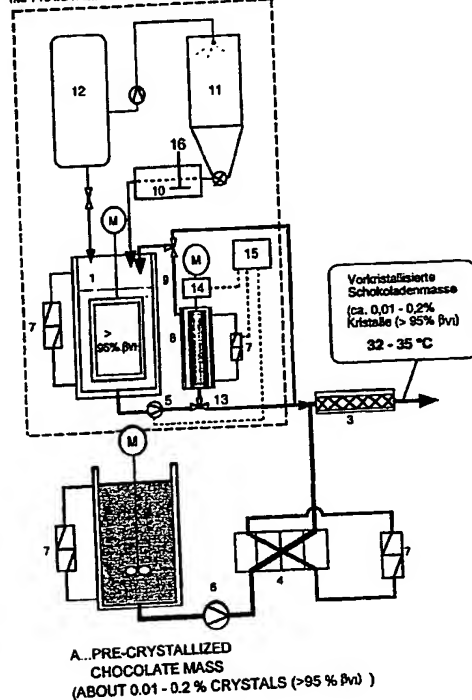
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING SEED CRYSTAL SUSPENSIONS BASED ON MELTED FAT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSCHMELZE BASIERTEN IMPFKRISTALLSUSPENSIONEN



PRODUCTION OF SEED CRYSTAL SUSPENSION  
IMPFKRISTALLSUSPENSIONEN-HERSTELLUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method and to a device for producing seed crystal suspension that are based on melted fat, especially for producing stable, microdisperse cocoa butter crystal suspensions that have a high  $\beta_{VI}$  modification share. The invention further relates to the use of said suspensions in the seed crystallization of fat-based suspensions that contain disperse solid particles such as chocolates and chocolate-like masses or the like where the melts are seeded with the crystal seed suspension. The inventive method facilitates an improved dosability vis-à-vis seeding methods that use crystal powders since it is easier to dose liquids. The inventive mechanic/thermal shearing/extensional flow treatment of the seed crystal suspensions allows the production of substantially smaller seed crystals than according to conventional powder-based seed crystallization methods and thus an improved microhomogeneous mixture and higher seeding efficiency (reduced seed crystal share to obtain an optimum pre-crystallization) as well as an increased share of the highly stable  $\beta_{VI}$  crystal modification.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Fettschmelze basierten Impfkristallsuspensionen, insbesondere zur Erzeugung stabiler, mikrodisperser Kakaobutterkristallsuspensionen, mit hohem  $\beta_{VI}$ -Modifikationsanteil und deren Einsatz bei der Impfkristallisation von fettbasierten, disperse Feststoffpartikel enthaltenden Suspensionen wie Schokoladen und schokolade-ähnlichen Massen oder dergleichen, bei welchen die Schmelze mit der Kristallkeimsuspension geimpft wird. Hierdurch ergibt sich gegenüber Animpfverfahren mit Kristallpulvern eine verbesserte Dosierbarkeit, da Fluiddosierung möglich ist. Ausserdem lassen sich durch die erfindungsgemässe

mechanisch/thermische Scher-/Dehnströmungsbehandlung der Impfkristallsuspension

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 00/72695 A1



(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WINDHAB, Erich [DE/CH]; Im Schanzgraben 142, CH-8261 Hemishofen (CH). ZENG, Yuantong [CN/CH]; Lerchenhalde 39/06, CH-8046 Zürich (CH).

(74) Anwalt: BEYER, Rudi; Am Dickelsbach 8, D-40883 Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ, HU, ID, IL, IN, JP, MX, NO, PL, RU, TR, UA, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

deutlich kleinere Keimkristalle als in herkömmlichen pulverbasierten Impfkristallisationsverfahren und in der Folge eine bessere mikrohomoene Einmischung und höhere Impfeffizienz (reduzierter Impfkristallanteil zur Erreichung einer optimalen Vorkristallisation) ebenso wie ein erhöhter Anteil der höchststabilen  $\beta_{VT}$ -Kristallmodifikation erzielen.

---

## **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSCHMELZE BASIERTEN IMPFKRISTALLSUSPENSIONEN**

---

### **Beschreibung**

#### **Gattung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettschmelze basierten Impfkristallsuspensionen, insbesondere zur Erzeugung stabiler mikrodisperser Kakaobutterkristallsuspensionen, mit hohem  $\beta_{VI}$ -Modifikationsanteil, und deren Einsatz bei der Impfkristallisation von fettbasierten, disperse Feststoffpartikel enthaltenden Suspensionen wie Schokolade, schokoladeähnlichen Massen oder dergleichen.

Des weiteren betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zum Durchführen dieses Verfahrens.

## Stand der Technik

Ziel des sogenannten Vorkristallisationsschrittes in der konventionellen Herstellung von Schokolade und schokoladeähnlichen Massen ist die Erzeugung einer hinreichend großen Anzahl an Fettkristallkeimen, welche nach dem Ausformen bzw. Vergießen der Masse im anschließenden Abkühlprozeß die weitergehende Verfestigungskristallisation initiieren. Es ist dabei von besonderer Wichtigkeit, daß die im Vorkristallisationsschritt erzeugten Keimkristalle in einer gewünschten stabilen Kristallmodifikation vorliegen. Für das Kakaobutterfettssystem sind dies die sogenannten  $\beta_V$  und  $\beta_{V1}$ -Kristallmodifikationen, in welchen die hauptsächlichen Triglyceride der Kakaobutter (SOS, POP, SOP, S = Stearin, O = Olein, P = Palmitin) in einem triklinen Kristallgitter angeordnet vorliegen. Sogenannte instabile Modifikationen sind die  $\gamma$ - (amorph),  $\alpha$ - (hexagonal) und  $\beta_N$ - (orthorhombisch) Kristallstrukturen. Die Modifikation der Kristallkeime beeinflusst die Bildung weiterer Kristalle bei der Abkühlung und Verfestigung der ausgegossenen vorkristallisierten Massen maßgeblich.

Sofern die Keimkristalle aus überwiegend instabilen Modifikationen bestehen, resultiert folglich auch ein überwiegend instabil erstarrtes Endprodukt nach Abschluß des Kühlvorganges im Produktionsprozeß. Während der Lagerung wandeln sich instabile Kristalle auch bei niedrigen Lagertemperaturen in stabile Modifikationen um, da diese thermodynamisch stabiler und damit energieärmer sind. Kristalle aus instabilen Modifikationen weisen ein weniger dichtes

Erstarrungsgefüge auf. Dieses sowie die bei der Modifikationsumwandlung ablaufenden Diffusionsprozesse bedingen, daß insbesondere niedrig schmelzende Fettanteile an die Oberfläche des Schokoladenproduktes „transportiert“ werden und dort einen kristallinen Film, sogenannter Fettreif, ausbilden. Dieser Fettreif bewirkt die Vergrauung der Schokoladenoberfläche und damit eine deutliche Beeinträchtigung der Schokoladenqualität. Werden bei der Vorkristallisation hinreichend stabile Kristallkeime erzeugt, zeigt sich während der Lagerung keine Fetteifausbildung.

Neben der Erzeugung möglichst stabiler Kristallkeime bei der Vorkristallisation ist es insbesondere auch Ziel, die Gesamtmenge der erzeugten Kristallkeime ohne Gefährdung der effektiven Vorkristallisationsgüte möglichst zu minimieren, da dies zu einer erniedrigten Viskosität beim Ausgießen bzw. Ausformen der vorkristallisierten Masse und damit zu Verarbeitungsvorteilen führt. Niedrige Masseviskositäten sind Voraussetzung für die gleichmäßige Ausformung zum Beispiel bei Herstellung von Schalen für gefüllte Produkte (Hohlkörperherstellung), um gleichmäßige Wanddicken zu gewährleisten.

In herkömmlichen Vorkristallisationsverfahren werden ca. 0,5 bis 2 %, bezogen auf die Gesamtfettmasse, in Form von Keimkristallen verfestigt. In Abhängigkeit von der Herkunft der Kakaobutter (Provenienz) sowie aufgrund der physikalisch/chemischen Wechselwirkung zwischen den Triglyceriden (Fetten) und anderen Rezepturkomponenten (insbesondere Emulgatoren), kann die Kristallisationskinetik unterschiedlich ablaufen. Dies führt bei weitgehend festgelegter

Verweilzeit im industriellen Prozeß notwendigerweise zu starken Schwankungen im Vorkristallisationszustand, was sich auf die Produktqualität auswirkt. In der herkömmlichen Vorkristallisationstechnik wird versucht, durch Variation einer stufenweisen Temperaturführung eine möglichst optimale Vorkristallisation zu realisieren. Dies erfordert einerseits viel empirische Erfahrung, andererseits wird bereits bei kleinen Temperaturschwankungen im Vorkristallisationsprozeß (z. B.  $\pm 1^\circ \text{C}$ ) die Einstellbarkeit der Kristallisationsgüte häufig problematisch.

Zur Kontrolle der Vorkristallisationsgüte dient in der herkömmlichen Prozeßkontrolle (offline) das sogenannte Tempermeterverfahren. Bei diesem Meßverfahren wird ein kleines Probenvolumen, welches bei Vorkristallisationstemperatur dem Vorkristallisationsapparat entnommen wird, in ein Proberöhrchen verbracht, in welchem ein Temperaturfühler zentrisch installiert ist. Das Proberöhrchen wird unter definierten Temperaturbedingungen (Wasserbad) gekühlt und der Temperaturverlauf in der Probe gemessen. Der ermittelte Temperaturverlauf reflektiert den Verlauf der Verfestigungskristallisation in der Probe. Die „Kristallisationsfreudigkeit“ kann auf diese Weise mit einem bestimmten Temperaturverlauf (als Funktion der Zeit) aufgrund der Vorkristallisationswärmefreisetzung der Probe identifiziert werden. Je nach Verlauf einer derartigen Temperaturkurve teilt der Praktiker in „Über-, „Unter- und „Gut-Temperiert“ ein.

Herkömmliche Verfahren bzw. Anlagen zur Vorkristallisation von Schokoladen arbeiten nach dem Prinzip einer stufenweisen Temperierung. Das bedeutet,

daß die bei Temperaturen  $> 45^{\circ}\text{C}$  in einen Temper (Vorkristallisator) eintretende Schokoladenmasse in aller Regel in drei Temperierzonen zunächst leicht vorgekühlt (Temperierzone 1: ca.  $30^{\circ}\text{C}$ ), dann unterkühlt (Temperierzone 2:  $25^{\circ}$  bis  $27^{\circ}\text{C}$ ), und zuletzt auf Verarbeitungstemperatur erwärmt (Temperierzone 3:  $28^{\circ}$  bis  $31^{\circ}\text{C}$ ) wird. Die Austrittstemperatur aus herkömmlichen Vorkristallisatoren (Tempern) beträgt zwischen  $28^{\circ}$  und  $31^{\circ}\text{C}$ , in seltenen Fällen leicht über  $31^{\circ}\text{C}$ . Wird eine Masse wie beschrieben vortemperiert, dann zeigt die direkte Analyse der entstandenen Keimkristalle, welche mittels einer sogenannten direkten DSC (Differential Scanning Calorimetry) Messung an der nach dem Kristallisator entnommenen Masse durchgeführt wird, ein typisches Kristallmodifikationsspektrum. Bei Kakaobutter als kontinuierlicher Fettphase besteht der überwiegende Kristallkeimanteil aus  $\beta_V$ -Kristallen (ca. 50 - 70 %), gefolgt von  $\beta_N$ -Kristallen (20 - 40 %) sowie zum Teil aus Resten an  $\alpha$ -Kristallen (ca. 10 %). In aller Regel garantiert ein überwiegender Anteil an  $\beta_V$ -Kristallen, daß die Verfestigungskristallisation eine hinreichende Strukturqualität erreicht, um Fettreifstabilität und andere Qualitätsmerkmale (z. B. knackiges Bruchverhalten, zarter Schmelz) zu gewährleisten. Dennoch treten bei herkömmlich kristallisierten Schokoladenmassen, insbesondere dann, wenn auch niedrigschmelzende Fettanteile (z. B. Milchfett oder Nußöl) enthalten sind, häufig Qualitätsmängel durch Fettreifbildung auf. Teilweise zeigt sich der Fettreif erst nach 2 - 3 monatiger (teilweise auch längerer) Lagerung. Schokoladen mit Fettreif sind nicht verkäuflich bzw. führen zu Kundenreklamationen.

Aus der WO 98/30108 ist ein Verfahren zur Vorkristallisation von Schokoladen vorbekannt, bei welchem die Produktschmelze mit einem Kristallpulver direkt geimpft wird. Wie weiter unten noch dargestellt werden wird, ist das Impfen mittels Kristallpulvern mit zahlreichen Nachteilen für die Praxis verbunden.

### Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, konzentrierte (5 – 35 Vol. % Kristallanteil) Impfkristallsuspensionen herzustellen, welche mikrodisperse (Teilchendurchmesser  $< 10$  Mikrometer ( $\mu\text{m}$ )) nahezu ausschließlich ( $\geq 95$  %) thermisch hochstabile (höchstschmelzende polymorphe Kristallmodifikation, z. B.  $\beta_{\text{v}}$ -Modifikation bei Kakaobutter) Fettkristalle beinhalten und diese in geringer Konzentration (Kristallanteil ca. 0.01 – 0.2 % ) in den vorher auf Impftemperatur gebrachten Produktstrom kontinuierlich, gleichmäßig zuzudosieren sowie homogen einzumischen und damit herkömmliche Verfahren der Vorkristallisation derart zu verbessern, daß auch bei deutlicher Erhöhung (ca. 2 – 3° C) der Massetemperatur über bislang übliche Vorkristallisationstemperaturen (bei Schokoladen bisher maximal ca. 31° C) im Gegensatz zu herkömmlich vorkristallisierten Massen die Kristallkeime nicht derart abschmelzen, daß die gewünschte Kristallisationsinitiierungskapazität bei Abkühlung der Masse verloren geht, sondern im erforderlichen Umfang erhalten bleibt, und daß damit auch bei erhöhten Giestemperaturen von ca. 34° C bei Schokoladen, oder stärkeren Giestemperaturschwankungen, einwandfrei kristallisierte Produkte mit sehr guten Qualitätseigenschaften hergestellt werden können, und darüber hinaus



die bei den erfindungsgemäß hohen Verarbeitungstemperaturen sich einstellende Viskositätsniedrigung im Verarbeitungsprozeß vorteilhaft genutzt werden kann.

Des weiteren liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zum Durchführen des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitzustellen.

### **Lösung der Aufgaben**

Die Aufgaben werden durch die in den **Patentansprüchen 1 und 13** wiedergegebenen Merkmale gelöst.

### **Weitere Ausführungsformen**

Weitere erfinderische Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Verfahrensweise sind in den **Patentansprüchen 2 bis 12 und 14 bis 22** beschrieben.

### **Einige Vorteile**

In dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Herstellung konzentrierter (5 - 35 Vol. % Kristallanteil) Impfkristallsuspensionen, welche mikrodisperse (Teilchendurchmesser < 10 Mikrometer ( $\mu\text{m}$ )) ausschließlich thermisch hochstabile (höchstschmelzende polymorphe Kristallmodifikation, 50 - 95 %  $\beta_{\text{VI}}$ -Modifikation bei Kakaobutter Rest  $\beta_{\text{V}}$ -Modifikation) Fettkristalle beinhalten in einem

erfindungsgemäßen bis zu drei Behandlungsschritte umfassenden Prozeß.  
Diese drei Prozeßschritte sind:

1. Ein Kalsprühschritt, in welchem eine Fettschmelze (z. B. Kakaobutter) in einen unterkühlten Raum eingesprüht und zu einem rieselfähigen Pulver mit Pulverteilchengrößen von ca.  $\leq 100 - 200$  Mikrometern ( $\mu\text{m}$ ) bestehend aus zunächst instabilen Kristallmodifikationen (z. B.  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta_{\text{N}}$ -Modifikationen bei Kakaobutter) verfestigt wird.
2. Ein mehrstufiger thermischer Konditionierungsschritt, in welchem eine Modifikationsumwandlung der Fettkristalle bis zum Erreichen von ca. 50 %-Anteil der höchststabilen Kristallmodifikation ( $\beta_{\text{V}}$  bei Kakaobutter) erfolgt.
3. Ein Scher-/Dehnbehandlungsschritt, in welchem unter mechanischem Energieeintrag das in einer Fettschmelze suspendierte Kristallpulver aus Schritt 2 geschert/gedehnt wird, wobei unter geeigneter Abstimmung von mechanischem Energieeintrag, Temperatur und Verweilzeit eine Reduktion der suspendierten Kristallpartikelgröße durch partielle Abschmelz- und mechanische Zerteilungsvorgänge und eine nahezu vollständige ( $\geq 95$  %) Modifikationsumwandlung in die höchstschmelzende Kristallmodifikation sowie eine Einstellung des Kristallanteils auf 5 - 35 Gew.% stattfindet. Der Scher-/Dehnbehandlungsschritt erfolgt bevorzugt in einem axial durchströmten konzentrischen Zylinderspalt mit rotierendem, in der

Drehzahl einstellbaren Innenzylinder, welcher auch wandschabende Aufbauten aufweisen kann. Über die Drehzahl kann dann der Grad der Scherung und Dehnung weitgehend unabhängig vom Massenstrom eingestellt werden.

Die Zugabe von kaltgesprühtem (Prozeßschritt I) und konditioniertem (Prozeßschritt II) ca. 50%-igem  $\beta_{VI}$ -Kakaobutterpulver ist grundsätzlich nur beim ersten Ansetzen der Impfkristallsuspension zwingend notwendig. Wird einem Rest dieser Suspension flüssige Kakaobutter zugesetzt, kann unter konstant gehaltenen Temperier- und Rührbedingungen innerhalb einer Zeit von ca.  $\geq 30 - 60$  Minuten (abhängig vom mechanischen Energieeintrag) neue Impfsuspension erzeugt werden.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Prozesses kann die Erzeugung einer Impfkristallsuspension auch ohne die Prozeßschritte I und II erfolgen, d. h. durch direkte Herstellung in einem Scherbehandlungsschritt der unterkühlten Fettschmelze. Hierbei besteht jedoch die Notwendigkeit zur Kristallkeimbildungsinitiierung deutlich erniedrigte Wandtemperaturen der durchströmten Schergeometrie von ca. 10 bis 28° C (für Kakaobutter) einzustellen und die Verweilzeiten im Scherströmungsfeld hinreichend, d. h. auf 20 bis 500 s zu verlängern, um einen gewünschten Keimkristallgehalt von 5 bis 35 Gew.% einstellen zu können. In diesem speziellen Falle der Beschränkung auf Prozeßschritt III kann jedoch beim einmaligen Durchlauf des Scherbehandlungsschrittes unter erniedrigter Wandtemperatur kein  $\beta_{VI}$ -Keimkristallgehalt

(bei Kakaobutter) > 50 % erreicht werden. Statt dessen bewirken die zur Beschleunigung von Kristallkeimbildungs- und Kristallwachstumskinetik notwendigerweise erniedrigten Wandtemperaturen die Entstehung zusätzlicher  $\beta_V$ -Kristalle (bei Kakaobutter) im Umfang > 50 %. Sofern ein mehrfacher Durchlauf des Scherbehandlungsschrittes realisiert wird, kann der  $\beta_V$ -Anteil gesteigert werden, wenn ab dem 2. Durchlauf auch eine Erhöhung der Wandtemperatur auf 25 – 32° C erfolgt. Ein mehrfacher Durchlauf des Scherbehandlungsschrittes kann prinzipiell auch durch Hintereinanderschaltung solcher Scherbehandlungsschritte erfolgen.

Bei Schokoladen oder schokoladeähnlichen Massen mit Kakaobutteranteilen am Gesamtfett von  $\geq 5$  % wird eine wie vorab beschrieben hergestellte Kristallkeimsuspension in Mengenanteilen mit 0,01 bis 0,2 Gew.% Kristallanteil (bezogen auf Gesamtmasse) zu der auf Temperaturen zwischen 32 und 34,5° C bei reinem Kakaobutterfett bzw. zwischen 27 und 34,5° C bei Massen mit Anteilen niedrig schmelzender Fette, vorgekühlten Masse kontinuierlich zudosiert. Die mikrohomogene Vermischung erfolgt in einem in die Produktrohrleitung integrierten, temperierten statischen Mischer.

Die Animpfung mittels einer Keimkristallsuspension läßt gegenüber einer direkten Animpfung mit Kristallpulvern deutliche Vorteile realisieren. Dies sind im wesentlichen:

1. **Verbesserte Dosierbarkeit**, da Fluiddosierung möglich. Die exakte Dosierung von Fettkristallpulvern ist vergleichsweise äußerst schwierig und mit Einschränkungen an die Dosiergüte nur in offene Behältnisse möglich. Offene Behältnisse sind in kontinuierlichen industriellen Prozessen nicht erwünscht (Hygiene, Betriebssicherheit).
2. **Bessere mikrohomogene Vermischung** in der Schokoladenmatrix ergibt sich aufgrund des Vorliegens vereinzelter Impfkristalle in der Suspension. Bei Dosierung von Impfkristallen in Pulverform resultiert in aller Regel eine Teilagglomeration der Pulverteilchen bereits vorab oder sobald der Kontakt zur Fluidphase hergestellt ist.
3. **Deutlich kleinere Keimkristalle** (ca.  $\leq 1$  bis 10 Mikrometer) sind in der Suspension durch deren mechanische und thermische Beanspruchung z. T. über sogenannte Sekundärnukleation erzeugbar. Vergleichsweise lassen sich mit kaltgesprühten oder kaltgemahlenen Fettpulvern minimale Fettpartikelgrößen von nur ca. 20 - 200 Mikrometern erreichen. Somit kann mit scherbehandelten Impfkristallsuspensionen bei deutlich niedrigerer Impfkristallmassenzudosierung eine höhere Kristallkeimanzahldichte im Produktvolumen (Schokolade) als mit Pulvern erreicht werden.

Dies führt zu einer homogenen und schnelleren Verfestigung des Produktes bei anschließender Kühlung in einem Kühltunnel.

4. Eine höhere Impfeffizienz kann trotz verringerter Gesamtmenge an zugesetzten Kristallen bei Einsatz von Impfkristallsuspensionen gegenüber Kristallpulvern zur Einstellung einer vergleichbaren Vorkristallisationsgüte (auf Grund Punkte 1 - 3) erreicht werden. Dies hat zur Folge, daß sich die Verarbeitungsviskosität der Masse nach Impfkristallzudosierung im Falle von Impfkristallsuspensionen nicht wie bei Zusatz von Impfpulvern erhöht, sondern sogar weiter erniedrigt werden kann. Dies schafft Vorteile für den Weiterverarbeitungsprozeß (z. B. Gießprozeß).

Bei der Verfestigungskristallisation werden in Schokoladenmassen bzw. schokoladeähnlichen Massen, welche mit  $\beta_{VI}$ -Kristallsuspension geimpft wurden, überraschenderweise überwiegend  $\beta_V$ -Kristalle sowie gegebenenfalls ein sehr kleiner Anteil (< 5 %) an  $\beta_{IV}$ -Kristallen, erzeugt. Damit weisen mit  $\beta_{VI}$ -Kristallkeimen impfvorkristallisierte Schokoladenmassen im Vergleich zu herkömmlich gut vorkristallisierten Schokoladenmassen in aller Regel kein signifikant zu höheren Schmelztemperaturen verschobenes Schmelztemperaturspektrum auf.  $\alpha$ -Anteile werden nicht beobachtet. Da die  $\beta_V$ -Modifikation ebenso wie die  $\beta_{VI}$ -Modifikation (Impfkeime) dieselbe Kristallgitterstruktur (triklines Kristallgitter) besitzen, erscheint die beschriebene Auswirkung der  $\beta_{VI}$ -Animpfung, d.h. die Erzeugung von nahezu ausschließlich  $\beta_V$ -Kristallen, physikalisch durchaus folgerichtig, wenngleich überraschend.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen herkömmlicher Vorkristallisation und Impfvorkristallisation mit  $\beta_{VI}$ -Keimen besteht im Hinblick auf die mögliche

Austrittstemperatur aus dem Vorkristallisationsprozeß. In herkömmlich vorkristallisierten Massen, welche typischerweise bei Temperaturen von 28 - 31° C weiterverarbeitet werden (Gieß-, Formprozesse), sind bei Temperaturen  $\geq$  ca. 31,5 bis 32° C keine hinreichend wirksamen Mengen an Keimkristallen mehr vorhanden. Die Masse kristallisiert dann unkontrolliert. Im Falle der Impfkristallisation mit  $\beta_V$ -Kristallkeimsuspensionen werden selbst bei Masseaustrittstemperaturen (bzw. Impftemperaturen) von 34° - 34,5° C noch ausreichend Keimkristalle erhalten, um den weiteren Ablauf der Kristallisation definiert abfolgen zu lassen.

Im Unterschied zu im konventionellen Vorkristallisationsprozeß erzeugten  $\beta_V$ -Kristallkeimen besitzen die bei der Impfkristallisation zugesetzten Kakaobutter  $\beta_V$ -Kristallkeime einen zu deutlich höheren Temperaturen verschobenen Schmelzbereich (ca. 34° - 39° C), jedoch dieselbe Kristallgitterstruktur (trikline Gitterstruktur). Der Schmelzbereich von  $\beta_V$ -Impfkristallen liegt bei ca. 34° C. Herkömmlich erzeugte Keimkristalle in der Vorkristallisation sind bei 32,5° C bereits nahezu komplett abgeschmolzen. Damit resultiert für die herkömmliche Vorkristallisation in der Regel eine starke Abhängigkeit der Vorkristallisationsgüte von der Austrittstemperatur am Vorkristallisator (meist ca. 29° - 31° C). Produktionsübliche Schwankungen von  $\pm 0,5^\circ$  - 1° C können bereits starke Vorkristallisationsunterschiede bewirken. Vergleichbare Temperaturschwankungen bei der Impfvorkristallisation im Temperaturbereich bis ca. 34° C (Mitteltemperatur) zeigen keinen Einfluß auf die Vorkristallisationsgüte.

Weitere vorteilhafte Eigenschaften und Wirkungen ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der Zeichnungen, in der die Erfindung - teils schematisch - beispielsweise veranschaulicht ist. Es zeigen:

- Fig. 1 eine schematische Darstellung des Verfahrens zur Herstellung von fettbasierten Impfkristallsuspensionen mit hochstabilen Fettkeimkristallen und deren Einsatz bei der Impfkristallisation unter Einsatz von kaltgesprühtem Fettpulver;
- Fig. 2 eine schematische Darstellung des Verfahrens zur Herstellung von fettbasierten Impfkristallsuspensionen mit hochstabilen Fettkeimkristallen und deren Einsatz bei der Impfkristallisation ohne Einsatz von Fettpulver;
- Fig. 3 eine Darstellung der Vorrichtung zur Herstellung der Impfkristallsuspension sowie deren Dosierung und Einmischung bei der Impfkristallisation;
- Fig. 4 Einbauten in das Scher-/Dehnmodul zur verbesserten Kristallfeindispergierung;
- Fig. 5 eine Einzelheit aus Fig. 4 in größerem Maßstab, teils im Schnitt;



- Fig. 6 eine Einzelheit aus Fig. 4, abgebrochen dargestellt und in größerem Maßstab, ebenfalls im Schnitt;
- Fig. 7 Geometrie von rotierender Welle und wandschabenden Messereinsbauten zur Erzielung alternierender Ausstreich-/Dehn und Wandabschabevorgängen;
- Fig. 8 eine vergleichende Untersuchung impfvorkristallisierter und konventionell vorkristallisierter Schokolade mittels Differentialthermoanalyse;
- Fig. 9 das Schmelztemperaturspektrum der reinen Impfkristallsuspension;
- Fig. 10 Temperkurven für bei unterschiedlichen Temperaturen impfvorkristallisierten Schokoladenmassen;
- Fig. 11 Temperkurven für eine konventionell bei verschiedenen Temperaturen vorkristallisierte Schokolade;
- Fig. 12 Viskosität impfkristallisierter Massen in Abhängigkeit der Zeit;
- Fig. 13 Schmelztemperaturspektren von nur in einem Scher-/Dehnmodul ohne Einsatz eines kaltgesprühten Kakaobutterpulvers erzeugten Impfkristallsuspensionen;

Fig. 14 Schmelztemperaturspektren von in einem 2-stufigen Scher-/Dehnmodul ohne Einsatz eines kaltgesprühten Kakaobutterpulvers erzeugten Impfkristallsuspensionen;

Fig. 15 Zweistufiges Scher-/Dehnmodul (Prinzipskizze);

Fig. 16 Aufbau der Steuerung/Regelung zur Einstellung von Austrittstemperatur und Impfkristallgehalt und

Fig. 17 zeigt als Funktion der Drehzahl erzeugte Kristallgehalte einer Impfkristallsuspension zwischen 5 und 22 %.

Die Fig. 1 und 2 beschreiben das Verfahren zur Herstellung von fettbasierten Impfkristallsuspensionen mit hochstabilen Fettkeimkristallen und deren Einsatz bei der Impfkristallisation schematisch.

Fig. 1 berücksichtigt den Einsatz von kaltgesprühten Fettpulvern als Ausgangskeimkristalle, während Fig. 2 die besondere erfindungsgemäße Ausführungsform des Verfahrens ohne den Einsatz von Fettpulvern beschreibt. Hier werden die Ausgangskeimkristalle in einem Scherbehandlungsschritt in der Fettschmelze direkt erzeugt.

In Fig. 3 ist die Vorrichtung zur Erzeugung von erfindungsgemäßen konzentrierten Impfkristallsuspensionen mit hochstabilen, feindispersen Fettkristallen dargestellt.

Das Bezugszeichen 1 bezeichnet einen Vorlagebehälter für Kakaobutter, in dem die Kristallsuspension bei etwa 32° bis 33° C bereitgehalten wird. Das Bezugszeichen 2 bezeichnet in Fig. 3 einen Vorlagebehälter mit Schokoladenmasse, die mit einer Temperatur von 50° C bereit gehalten wird.

Bei 3 ist ein statischer Mischer veranschaulicht, während 4 einen Wärmetauscher darstellt.

Mit dem Bezugszeichen 5 ist eine Dosierpumpe bezeichnet, während 6 eine Prozeßpumpe darstellt, mit der die Schokoladenmasse gefördert werden kann.

Bei 7 sind Umwälzthermostate dargestellt, während 8 ein sogenanntes Scher-/Dehnmodul betrifft. Mit 9 ist eine als Leitung ausgebildete Suspensionsrückführung bezeichnet und mit 10 eine mehrstufige thermische Konditionierung.

Das Bezugszeichen 11 bezeichnet einen Kalsprühturm, in dem die betreffende Fettmasse bei etwa -40° C bis 0° C kaltgesprüht wird.

Ein Kakaobuttertank ist mit dem Bezugszeichen 12 bezeichnet, in dem die Kakaobutter bei 50° bis 60° C bereit gehalten wird.

Mit 13 ist ein 3-Wege Hahn bezeichnet, während 14 eine Drehmomentmeßvorrichtung betrifft. Das Bezugszeichen 15 betrifft eine Regeleinheit für das Scher-/Dehnmodul 8.

Fig. 4 beschreibt in das Schermodul 8 integrierte mitrotierende Einbauten, welche einerseits das Abschaben von neugebildeten Kristallen von der temperierten (gekühlten) Wand ermöglichen und andererseits bei entsprechender erfindungsgemäßer Formgebung der Einbauten (Fig. 4; Pos. 3), wie in Fig. 4 dargestellt, die Erzeugung von Dehnströmungen (in Strömungsrichtung beschleunigte laminare Strömungen) realisieren lassen. Dehnströmungen sind insbesondere effizient bei der Feindispersierung der Kristalle bzw. Kristallagglomerate.

In den Fig. 4 bis 6 sind die in das Schermodul 8 integrierten mitrotierenden, als Scher-/Dehnelemente ausgebildeten Einbauelemente 16, 17, 18 und 19 dargestellt, die im wesentlichen wie Tragflügel ausgebildet und zur einen, gleichen Seite hin konisch spitz bzw. verjüngt zulaufend gestaltet sind. Wie man insbesondere aus Fig. 4 erkennt, liegen die Einbauelemente 16 und 18 mit ihren spitz bzw. verjüngt zulaufenden Kantenbereichen 20, 21 an der inneren Zylindermantelfläche 22 einer Trommel an, in der ein motorisch angetriebener Wellenkörper 23 coaxial angeordnet ist. Diesem Wellenkörper 23 sind auf diametral gegenüberliegenden Seiten die beiden Einbauelemente 17 und 19 zugeordnet, die prinzipiell wie die Einbauelemente 16 und 18 gestaltet sind, also

eine ebenfalls flügelartige Erstreckung (Fig. 6) aufweisen und mit ihren spitz bzw. verjüngt zulaufenden Kantenbereichen 24 und 25 an der äußeren Peripherie 26 des Behälters 23 anliegen. Auf diese Weise sind die Einbauelemente 16 und 18 in der Lage, an der inneren Zylindermantelfläche 22 anzuliegen, und damit die Strömung im Spalt zwischen innerer Zylindermantelfläche 22 und den äußeren Kanten der Einbauelemente 16 und 18 zu beschleunigen, während die Einbauelemente 17 und 19 schabend an der Peripherie 26 anliegen.

Aus Fig. 4 ist ferner zu erkennen, daß die Einbauelemente 16 bis 19 jeweils über Lagerelemente 27 bis 30 mit dem Behälter 23 verbunden sind. Die Lagerelemente 27 bis 30 können synchron oder einzeln einstellbar und in der jeweiligen Position auch arretierbar sein. Des weiteren ist es möglich, die Lagerelemente 27 bis 30 so auszugestalten, daß sie in der Lage sind, die flügelartigen Einbauelemente 16 bis 19 hinsichtlich ihres Anstellwinkels einzustellen oder nachzustellen, um so die Kantenbereiche 20, 21 bzw. 24, 25 in Bezug auf die jeweilige Zylindermantelfläche räumlich und/oder mit dem erforderlichen Anpreßdruck zu positionieren und zu arretieren. Zu diesem Zweck kann den Lagerelementen 27 bis 30 auch ein jeweils nicht dargestelltes Federelement zugeordnet sein, so daß die flügelartigen Einbauelemente gegebenenfalls federelastisch an den zugeordneten Zylindermantelflächen anliegen. Dieses federelastische Anliegen kann auch durch Hydraulikzylinder erzielt werden (nicht dargestellt).

Die rotierenden Einbauelemente 16 bis 19 sind als Scherelemente ausgebildet und rotieren mit dem Wellenkörper 23. Die Elemente 17 und 19 ermöglichen das Abschaben von neu gebildeten Kristallen von der temperierten (geköhlten) Wand. Die Elemente 16 und 18 streichen die Fluidmasse an der inneren Zylindermantelfläche 22 aus. Des weiteren ergibt sich aus Fig. 5, daß bei entsprechender erfindungsgemäßer Formgebung der Einbauelemente 16 bis 19 sich Dehnströmungen in den verengenden Einstromquerschnitten zwischen den flügelartigen Einbauelementen 16 bis 19 einerseits und der zugeordneten Zylindermantelfläche 26 andererseits und damit beschleunigte laminare Strömungen realisieren lassen. Derartige Dehnströmungen sind insbesondere effizient bei der Feindispersierung der Kristalle bzw. Kristallagglomerate wie dies in Fig. 5 schematisch und ausschnittsweise angedeutet ist.

Für das Kaltsprühen der Fettschmelze in dem Kaltsprühturm 11 wird ein Kaltgasstrom erzeugt, welcher eine Temperatur von 10° bis 50° C unterhalb der Kristallisationstemperatur des gesprühten Fettsystems besitzt und Fettsprühpartikel mit Durchmesser von  $\leq 100$  bis 200 Mikrometern ( $\mu\text{m}$ ) besitzen, welche im Anschluß in die als Temperierkammer ausgebildete thermische, mehrstufige Konditionierung 10 überführt werden, wo in einer zwei- oder mehrstufigen thermischen Konditionierung die kontrollierte Modifikationsumwandlung (Ausbildung von  $\geq 10$  bis 50 %  $\beta_{\text{VI}}$ -Anteil) ohne Verklumpung der Sprühpulverpartikel stattfindet. Anschließend werden die konditionierten Pulver in einem temperierten Rühr-/Mischbehälter in einer auf 32° bis 32,5° C unterkühlten Fettschmelze (Kakaobutter) suspendiert sowie im Anschluß daran diese

Sprühpulversuspension in dem kontinuierlich axial durchströmten Schermodul 8, bevorzugt bestehend aus einem konzentrischen Zylinderscherspalt, welcher  $\leq 5$  mm Spaltweite besitzt, bei gleichzeitiger Kühlung der Scherspaltaußenwand, also der inneren Zylindermantelfläche 22 unter Einstellung der axialen Durchströmgeschwindigkeit des Scherspaltess durch Rotation des als Innenzylinder ausgebildeten Behälters 23 derart gesichert, daß die Austrittstemperatur der Kristallsuspension aus dem Scherspalt aufgrund überlagerter viskoser Energiedissipation durch Scherung und Wärmeabfuhr zwischen  $32^{\circ}$  und  $34^{\circ}$  C auf  $0,5^{\circ}$  C genau einstellbar ist und gleichzeitig eine Feindispersierung der Kristalle auf Durchmesser von  $\leq 10$  Mikrometern ( $\mu\text{m}$ ), von 100 bis 200  $\mu\text{m}$  Ausgangsgröße und ferner Abhängigkeit von Wandtemperatur und Verweilzeit im Scherspalt die austretende Kristallsuspension auf Kristallgehalte von 5 bis 35 %, kontrollier- und regelbar über das auf den rotierenden Innenzylinder 23 übertragene Drehmoment, eingestellt wird. Danach wird die Impfkristallsuspension mit einer mechanisch schonend arbeitenden Dosierpumpe 5 dem auf  $32^{\circ}$  bis  $34^{\circ}$  C temperierten Produktstrom kontinuierlich zudosiert und in diesem mittels eines statischen Mischers 3 schonend und homogen eingemischt.

Die Dosierpumpe 5 stellt sicher, daß die axiale Durchströmungsgeschwindigkeit durch das Schermodul 8 entsprechend der Scherspaltweite und dem Dosiermassenstrom für die Zudosierung von 0,01 bis 0,2 % Kristallanteil zum Produktstrom eingehalten wird und entweder nach einmaligem Direktdurchlauf der Kristallsuspension durch das Schermodul 8 diese in den Produktstrom eindosiert oder aber aus dem Rührbehälter, in welchem im Schermodul 8 mehrfach

behandelte Kristallsuspension rückvermischt wird, diese Suspension in den Rückproduktstrom dosiert wird.

Über die Steuer-/Regeleinheit für das Schermodul 8 erfolgt eine Abstimmung der Drehzahl des als Innenzylinder ausgebildeten Wellenkörpers 23, der Wandkühltemperatur des Außenzylinders mit seiner Zylindermantelfläche 22 und dem Massedurchsatz bzw. der Verweilzeit im Reaktionsraum des Schermoduls 8, eingestellt über die Drehzahl der Dosierpumpe 5, und zwar derart, daß sich Impfkristallgrößen von  $\leq 10$  bis 20 Mikrometern ( $\mu\text{m}$ ) einstellen lassen und die Austrittstemperatur der Suspension im Falle von Kakaobutter zwischen  $32^\circ\text{C}$  und  $34,5^\circ\text{C}$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,25^\circ\text{C}$ , eingestellt werden kann.

Der in den Produktstrom des anzuimpfenden Produktes (Schokoladenmassen oder dergleichen) zu integrierende statische Mischer 3 besitzt hinreichend große Durchströmspalten, in welchen bei für Schokoladenprodukten relevanten Viskositäten von ca. 0,1 bis 5 Pas und vorgegebenen Masseströmen die lokale viskose Energiedissipation hinreichend klein bleibt, um eine Erwärmung des Produktes auf Temperaturen größer  $34,5^\circ\text{C}$  bei reinen  $\beta_{\text{VI}}$ -Kakaobutter-Kristallkeimen zu vermeiden. Dabei ist es möglich, eine erhöhte Anzahl von  $\geq 10$  bis 12 statischen Mischelementen in Serie zu schalten, um eine minimale Mischgüte von 95 % zu gewährleisten.



In Fig. 7 ist eine alternative Geometrie des rotierenden Innenzylinders dargestellt, welche erfindungsgemäß wandschabende Elemente mit „Ausstreich-Dehnzonen“ erzeugt durch die ovale Geometrie des Innenzylinders vereint.

In Fig. 8 sind die mittels Differentialthermoanalyse DSC aufgezeichneten Schmelztemperatur- bzw. Schmelzenthalpiespektren vergleichend für zwei vorkristallisierte Schokoladenmassen nach Ablauf der Vorkristallisation mittels konventioneller und Impfkristallisationsmethode dargestellt. Die in Fig. 8 aufgezeigten Schmelzenthalpiespektren sind nach dem Verfestigungsprozeß aufgenommen. Es zeigt sich für die konventionell und die impfkristallisierte Masse ein überwiegend aus  $\beta_V$ -Kristallanteilen (ca. 65 – 75 %) bestehendes Fettkristallgefüge. Ein kleiner Peak im Bereich 34,5 – 37° C zeigt das Vorhandensein der  $\beta_{VI}$ -Impfkristalle.

Ferner ist das Schmelztemperaturspektrum der reinen Impfkristallsuspension in Fig. 9 aufgenommen.

In Fig. 10 sind sogenannte Temperkurven für bei unterschiedlichen Temperaturen impfvorkristallisierten Schokoladenmassen dargestellt. Diese Temperkurven beschreiben den Verlauf der Kristallisationswärmeentwicklung in einer Schokoladenmasseprobe, welche nach dem Vorkristallisationsprozeß entnommen und bei 8° C in einem Proberöhrchen im Wasserbad gekühlt wird. Sofern in der vorkristallisierten Masse hinreichend Keimkristalle vorhanden sind, bildet sich der S-förmige Temperaturverlauf aus. Die für 34° C Austrittstemperatur

aufgenommene Temperkurve für impfvorkristallisierte Schokoladenmasse zeigt immer noch den entsprechenden S-förmigen Temperaturverlauf.

Vergleichsweise zeigt Fig. 11 für eine konventionell kristallisierte Schokolade eine bei 32° C Austrittstemperatur aufgenommene Temperkurve mit bereits deutlich untertemperiertem (Kristallmangel !) Kurvenverlauf. Dies bedeutet das nicht mehr hinreichende Vorhandensein von Keimkristallen.

Vergleichende Untersuchungen der Qualitätseigenschaften von konventionell und impfvorkristallisierten Schokoladenmassen zeigten in einer Vielzahl von verschiedenen Rezepturen zumindest gleichartige Qualität der impfkristallisierten Masse, vielfach jedoch verbesserte Fettreifstabilität der impfkristallisierten Proben. In der Textur (Bruch, Bißfestigkeit) weisen impfkristallisierte Massen häufig eine leicht erhöhte Festigkeit gegenüber konventionell hergestellten Massen auf. Diese Festigkeitserhöhung wird in den meisten Fällen ebenfalls als gewünschte Verbesserung bewertet.

Insbesondere Massen mit Fremdfettanteilen, welche nur verzögert kristallisieren, können auf herkömmlichen Temperieranlagen nicht oder nur unvollständig vorkristallisiert werden. Dies hat zur Folge, daß ein langer Kühltunnel bzw. niedrige Kühltemperaturen (mit nachhaltig negativen Folgen für den Oberflächenglanz) bzw. lange Verweilzeiten im Kühltunnel notwendig sind. Diese Nachteile lassen sich mittels Impfvorkristallisation deutlich reduzieren.

Besonders deutlich wird bei impfkristallisierten Massen deren stark erniedrigte Viskosität gegenüber herkömmlich kristallisierten und deren damit ebenfalls einhergehende verbesserte und längere Verarbeitbarkeit bei Prozeßaustrittstemperatur (vgl. Fig. 12). Eine erniedrigte Viskosität ist bei der Weiterverarbeitung von besonderem Vorteil. Entsprechend lassen sich auch Rezepturen mit verringertem Fettanteil und dennoch hinreichender Fließfähigkeit für den Weiterverarbeitungsprozeß mittels Impfkristallisationsverfahren erzeugen.

Fig. 13 zeigt anhand von kalorimetrischen Meßkurven (Schmelzenthalpiespektren), daß auch bei alleinigem Einsatz eines einstufigen Schermoduls hohe Anteile an  $\beta_{VI}$ -Kristallanteilen (ca. 50 %; Rest  $\beta_V$ ) erzielt werden können (Kristallanteil entspricht der Fläche unter den gezeigten Kurven).

In Fig. 14 ist für ein zweistufiges Schermodul mit zwei Temperierzonen ebenfalls anhand der Schmelzenthalpiespektren gezeigt, daß der  $\beta_{VI}$ -Kristallanteil mit dieser Schermodulausführung bei optimierter Abstimmung von Drehzahl (Stufe I: 900 1/min, Stufe II: Optimum bei 800 1/min), Wandtemperaturen (Stufe I: 10° C, Stufe II: 30° C) und Verweilzeit (Stufe I: 420 s, Stufe II: 420 s) bis zu ca. 90 % gesteigert werden kann.

Fig. 15 zeigt den schematischen Aufbau eines zweistufigen Schermoduls mit zwei Temperier- und Scherzonen. Die Innenzylinderbereiche können zusätzlich mit den in den Fig. 4 und 7 beschriebenen Einbauten bzw. Geometrien ausgeführt sein.

In Fig. 16 ist der prinzipielle Aufbau der Steuerung/Regelung für die Erzeugung von Impfkristallsuspensionen mit definiertem Impfkristallgehalt bei bestimmter Austrittstemperatur dargestellt. Eine Erfassung des Impfkristallgehaltes erfolgt indirekt über das an der Schermodulwelle gemessene Drehmoment. Dieses steigt mit dem Kristallgehalt der Suspension und der einhergehenden Viskositätserhöhung ebenfalls an. Eine Erhöhung des Kristallgehaltes kann über eine Erniedrigung der Wandtemperatur und eine verlängerte Verweilzeit (= reduzierter Massenstrom) erreicht werden. Eine Drehzahlerhöhung beschleunigt die Kristallbildungskinetik bis zu einer optimalen Drehzahl. Eine weitere Drehzahlerhöhung bewirkt aufgrund verstärkter Energiedissipation eine Temperaturerhöhung und einhergehend ein teilweises Abschmelzen von Kristallen. Die optimale Drehzahl hängt damit von der Wandtemperatur ab. Kristallkeimgrößen stellen sich bei den beschriebenen Optimalbedingungen (vgl. Fig. 13, 14) auf ca.  $\leq 10$  Mikrometer ein. Der komplexe Zusammenhang der Größen: Wandtemperatur, Drehzahl und Verweilzeit (bzw. Massenstrom) mit den Ziel-/Regelgrößen Austrittstemperatur und Kristallgehalt kann aus den gesammelten Versuchsdaten in Form approximativer Zusammenhänge mittels Näherungsgleichungen beschrieben werden, welche dann als Steuer-/Regelalgorithmus implementiert werden. Eine elegantere Methode stellt der Einsatz von neuronalen Netzen dar, welche auch nicht lineare Zusammenhänge zwischen den genannten Größen „erlernen“ und beschreiben lassen. Nach dem „erlernten“ Muster wird dann die Steuerung/Regelung realisiert.

Fig. 17 zeigt als Funktion der Drehzahl einstellbare erzeugte Kristallgehalte zwischen ca. 5 und 22 % in der Impfkristallsuspension auf (hier unter Einsatz eines zweistufigen Schermoduls mit wandschabenden Einbauten mit folgenden Einstellgrößen: Stufe I:  $n = 900$  rpm, Kühlwassertemperatur =  $10^{\circ}$  C, Stufe II: Drehzahl wurde variiert, Kühlwassertemperatur =  $30^{\circ}$  C (Verweilzeiten vgl. Fig. 17).

Die in der Zusammenfassung, in den Patentansprüchen und in der Beschreibung beschriebenen sowie aus der Zeichnung ersichtlichen Merkmale können sowohl einzeln als auch in beliebigen Kombinationen für die Verwirklichung der Erfindung wesentlich sein.

---

### Bezugszeichenliste

---

- |    |   |
|----|---|
| 1  | Vorlagebehälter mit Kakaobutterkristallsuspension (32° - 33° C) |
| 2  | Vorlagebehälter mit Schokoladenmasse (50° C)                    |
| 3  | Mischer, statischer   |
| 4  | Wärmetauscher   |
| 5  | Dosierpumpe   |
| 6  | Prozeßpumpe   |
| 7  | Umwälzthermostate   |
| 8  | Scher-/Dehnmodul, Scher-/Dehnströmungsmodul                     |
| 9  | Suspensionsrückführung  |
| 10 | thermische Konditionierung, mehrstufige                         |
| 11 | Kaltsprühturm (-40° - 0° C)                                     |
| 12 | Kakaobuttertank (50° - 60° C)                                   |
| 13 | 3-Wege-Hahn   |
| 14 | Drehmomentmeßvorrichtung  |
| 15 | Regeleinheit für Schermodul 8                                   |
| 16 | Einbauelement als Scherelement, flügelförmiges                  |
| 17 | " " " " "   |
| 18 | " " " " "   |
| 19 | " " " " "   |

20	Kantenbereich, verjüngter
21	" " "
22	Zylindermantelfläche, innere
23	Behälter, motorangetrieben, Wellenkörper
24	Kantenbereich, verjüngter
25	" " "
26	Peripherie des Behälters 23
27	Lagerelement
28	"
29	"
30	"
M	Motoren
SK1	Scher-/Dehnmodul 1
SK2	Scher-/Dehnmodul 2
t	Zeit in Minuten
rpm	Drehzahl pro Minute
°C	Grad Celsius
Ra	Radius der Zylindermantelfläche
R <sub>ii</sub>	Innenzylinderradius (Schermodul Stufe II)
R <sub>i</sub>	Innenzylinderradius (Schermodul Stufe I)
$\beta_v$	Kristallmodifikationsform mit Schmelzbereich ca. 28° - 32°C
$\beta_{vi}$	Kristallmodifikationsform mit Schmelzbereich ca. 34° - 39°C
Pas	Pascal · Sekunde = Maß für dynamische Viskosität
mJ/(s mg)	spezifischer Wärmestrom (Millijoule pro Sekunde und Milligramm)

---

Literaturverzeichnis

---

WO 98/30108



---

## Patentansprüche

---

1. Verfahren zur Herstellung von Fettschmelze basierten Impfkristallsuspensionen, insbesondere zur Erzeugung stabiler mikrodisperser Kakao-butterkristallsuspensionen, mit hohem  $\beta_{VI}$ -Modifikationsanteil, und deren Einsatz bei der Impfkristallisation von fettbasierten, disperse Feststoffpartikel enthaltenden Suspensionen wie Schokolade, schokoladeähnlichen Massen oder dergleichen, mit einstellbaren: Gesamtkristallgehalt (I), Anteil an hochschmelzender  $\beta_{VI}$ -Kristallmodifikation (II) sowie mittlerer Kristallgröße (III), wobei kaltgesprühte Fettpulver einer stufenweisen thermischen Konditionierung derart unterzogen werden, daß ohne Verklumpung der Pulverteilchen eine Modifikationsumwandlung des polymorphen Fettsystems soweit voranschreitet, daß die thermisch hochstabile  $\beta_{VI}$ -Kristallmodifikation zu einem Anteil von  $\geq 10$  Prozent ausgebildet wird, das derart konditionierte Fettpulver zu  $\geq 1$  Prozent in einer kristallfreien auf etwa  $1^\circ - 2^\circ \text{ C}$  unterhalb der Schmelzenthalpiepeak-Minimaltemperatur der  $\beta_{VI}$ -Kristallmodifikation temperierten Fettschmelze suspendiert wird, und diese Fettpulversuspension unter definierter Abstimmung von mechanischen und thermischen Bedingungen sowie der Verweilzeit in einer Scher-/Dehnströmung behandelt wird bis zur Erreichung der einzustellenden Charakteristika: Gesamtkristallgehalt,  $\beta_{VI}$ -Modifikationsanteil und

mittlerer Kristallgröße, und die somit erzeugte Impfkristallsuspension in den Produktstrom einer vorzukristallisierenden Schokolade oder schokoladeähnlichen Masse mit Impfkristallanteilen zwischen 0,01 und 0,2 Prozent (bezogen auf Gesamtmasse) gleichmäßig zudosiert und danach im Produktstrom schonend, homogen und kontinuierlich vermischt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung der kaltgesprühten Pulver das Versprühen einer Kakaobutterschmelze in einen tiefgekühlten Raum (Sprühturm) derart erfolgt, daß die mit bestimmter Tropfengrößenverteilung von 1 bis 200 Mikrometern feinstzerstäubt erzeugten Schmelzetröpfchen zu einem Kaltgasstrom, in welchem sie eingesprüht werden, relativ bewegt und mittels definierter Einstellung der Temperaturen des Kaltgases ( $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$ ) und der eingesprühten Kakaobutterschmelze ( $+40^{\circ}\text{C}$  bis  $+60^{\circ}\text{C}$ ) sowie einer auf die Tropfengrößenverteilung abgestimmten Kaltgasgeschwindigkeit ( $0,1 - 1\text{ m/s}$ ) definiert kristallisiert und anschließend bei Kaltgastemperatur ausgetragen werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zur Ausbildung/Erhöhung des  $\beta_{\text{VI}}$ -Anteils in den bei  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  kaltgesprühten Kakaobutterpulvern vorgenommene thermische Konditionierung der Pulver mehrstufig, bevorzugt zweistufig derart erfolgt, daß die möglichst schnelle Modifikationsumwandlung von instabilen zu hochstabilen Kristallmodifikationen ohne Verklumpung der Fettpulverpartikel, bei deren

Lagerung als Pulverschüttung gewährleistet ist, was beispielsweise bei der zweistufigen Kombination mit 12° C für > zwei Tage (I Stufe) und danach bei 25° C für > 30 Tage (II Stufe) realisiert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Falle eines reinen Kakaobuttersystems die Suspendierung von  $\geq 1$  Prozent des konditionierten Sprühfettpulvers in einer weitgehend kristallfreien unterkühlten Fettschmelze bei einer Temperatur von 26 - 32,5° C vorgenommen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die thermisch/mechanische Behandlung der Sprühfettpulversuspension in einem Scher-/Dehnströmungsfeld räumlich homogen unter Einstellung der wirksamen Schubspannungen bzw. Schergeschwindigkeiten und Temperaturen ein- oder mehrstufig erfolgt und durch teilweises Abschmelzen niedriger schmelzender Kristallmodifikationen und die mechanische Dispergierung/Zerkleinerung der Kristalle eine Reduktion der mittleren Kristallgröße von ca. 100 (Sprühfettpulver) auf < 10 Mikrometer ( $\mu\text{m}$ ) stattfindet und ein stationärer Zustand mit einem Kristallgehalt in der Suspension von 5 bis 35 Volumenprozenten Kristallanteil einstellbar ist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei Herstellung einer Impfkernkristallsuspension, ausgehend von kaltgesprühten und thermisch konditionierten Kakaobutterpartikeln, diese einen

Anteil von  $\geq 10$  Prozent an höchststabilen  $\beta_{VI}$ -Kristallmodifikationen aufweisen, welcher anschließend unter erhöhtem mechanischen Energieeintrag in der Fettpulver/Fettschmelze-Suspension bei etwa 32° bis 34° C auf  $\geq 95$  Prozent erhöht wird.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß einem Rest der vorher erzeugten Impfkristallsuspension flüssige Kakao-butter zugesetzt wird, welche unter konstant gehaltenen Temperier- und Rührbedingungen innerhalb einer Zeit von kleiner 60 Minuten zur Herstellung neuer Impfsuspension verwendet wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens auf den Einsatz von kaltgesprühtem Kakaobutter(Fett-)pulver als Kristallisationspromotoren ganz verzichtet wird und der gesamte Impfkristallgehalt in der Impfkristallsuspension direkt im mechanisch-/thermischen Behandlungsschritt in einem Scher-/Dehnströmungsfeld erzeugt wird, wobei die Wandtemperatur auf 10 bis 25° C abgesenkt, die Verweilzeit auf > 150 s erhöht und an der Wand gebildete Fettkristalle kontinuierlich abgeschabt und mit der Fettschmelze vermischt werden.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der vorgekühlte Produktstrom bei einer Temperatur zwischen 32° und 35° C mit der Kristallsuspension beimpft wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der darauffolgenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Impfung kontinuierlich durch Eindosieren und schonendes, mikrohomogenes Vermischen derart vorgenommen wird, daß ein teilweises Aufschmelzen der Impfkristalle im Produktstrom z. B. durch erhöhte lokale Energiedissipation vermieden wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der darauffolgenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Impfkristallsuspension mit Mengenanteilen von 0,01 bis 0,2 % Impfkristalle, bezogen auf die Gesamtmasse des Produktes, dem Produktstrom kontinuierlich zugeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der darauffolgenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß anstelle des Kakaobutterfett basierten Schokoladensystems, Suspensionen mit anderen Fetten als kontinuierliche Phase in vergleichbarer Weise angeimpft werden, wobei die einzusetzenden Fettkristallkeime fettsystemspezifisch geeignete höherschmelzende Triglyceridmischungen darstellen.
13. Vorrichtung bestehend aus einem Kaltsprühturm (11), einer Temperierkammer, einem Suspensions-Rührbehälter, einem Scher-/Dehnströmungsmodul, einer Pumpe und einem statischen Mischer (3) zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 12, wobei im Kaltsprühturm (11) das Kaltsprühen der Kakaobutterfettschmelze bzw.

einem Gemisch aus Kakaobutter und anderen Fetten erfindungsgemäß in einem Kaltgasstrom vorgenommen werden kann, welcher auf eine Temperatur von  $10^{\circ} - 50^{\circ} \text{ C}$  unterhalb der Kristallisationstemperatur der am niedrigsten schmelzenden Fettkomponente des gesprühten Fettsystems einstellbar ist und mittels Einstoffdüse bei Sprühdrukken von 1 - 500 bar Überdruck Fettsprühteilchen mit Durchmessern  $\leq 50 - 500$  Mikrometern ( $\mu\text{m}$ ) erzeugt werden können, welche im Anschluß in die Temperierkammer überführt werden, wo in einer zwei- oder mehrstufigen thermischen Konditionierung (10) bei einstellbaren Temperatur-Zeit-Verläufen mit Plateautemperaturen von bevorzugt  $-10$  und  $+25$  bzw.  $+28^{\circ} \text{ C}$  die kontrollierte Modifikationsumwandlung (Ausbildung von  $\geq 10 - 50 \% \beta_{\text{VI}}$ -Anteil) ohne Verklumpung der Sprühpulverteilchen stattfindet, und anschließend die derart konditionierten Pulver in einem auf ca.  $26 - 32,5^{\circ} \text{ C}$  temperierten Rühr-/Mischbehälter, welcher mit schonend bei kleinen Drehzahlen homogen mischenden Rührelementen bestückt ist, in einer auf bis ca.  $26 - 32,5^{\circ} \text{ C}$  unterkühlten Kakaobutterfett- bzw. Fettgemischschmelze suspendiert werden sowie im Anschluß diese Sprühpulver-Fettkristallsuspension in einem kontinuierlich axial durchströmten Scher-/Dehnströmungsmodul (8), erfindungsgemäß bevorzugt bestehend aus einem konzentrischen oder exzentrischen Zylinderscherspalt, welcher  $\leq 5$  mm Spaltweite besitzt, bei gleichzeitiger auf  $5 - 30^{\circ} \text{ C}$  Wandtemperatur einstellbarer Kühlung der Scherspaltaußenwand unter Einstellung der axialen Durchströmungsgeschwindigkeit des Scherspaltess auf  $\leq 1 \text{ cm/s}$  und Rotation des Innenzylinders mit Umfangsgeschwindigkeiten von 0,2

bis 2 m/s derart gesichert wird, daß die Austrittstemperatur der Kristallsuspension aus dem Scherspalt auf Grund überlagerter viskoser Energiedissipation durch Scherung und Wärmeabfuhr zwischen 32° und 34,5° C auf 0,5° C genau einstellbar ist und gleichzeitig eine Feindispersion der Kristalle auf mittlere Durchmesser von  $\leq 10 - 20$  Mikrometer ( $\mu\text{m}$ ) (von ca. 50 - 500  $\mu\text{m}$  Ausgangsgröße) erfolgt sowie ferner abhängig von Scherung, Wandtemperatur und Verweilzeit im Scherspalt die austretende Kristallsuspension auf Kristallgehalte von 5 - 35 %, kontrollier- und regelbar über das auf den rotierenden Innenzylinder übertragene Drehmoment, eingestellt werden kann, und danach diese Impfkristallsuspension mit einer mechanisch schonend arbeitenden Dosierpumpe (5) dem auf 32° - 34,5° C temperierten Produktstrom einer Schokolade oder schokoladeähnlichen Masse kontinuierlich in kleinen Mengen von  $\leq 1$  % Kristallkeimsuspension pro kg Produkt zudosiert und in diesem mittels eines statischen Mischers (3) schonend und homogen eingemischt wird.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß der temperierte Konditionierraum mit rotierenden oder vibrierenden Einbauten (16) bestückt ist, um eine permanente Bewegung der Pulver, erzeugt durch Rotation bzw. Vibration der eingebauten Elemente oder der Mischkammer selbst zu realisieren und damit eine beschleunigte thermische Konditionierung der Sprühpulver bei erhöhten Temperaturen (bis 28° C bei der Erzeugung der  $\beta_{VI}$ -Kristallmodifikation) unter Vermeidung von Klumpenbildung bevorzugt zu ermöglichen.

15. Vorrichtung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Scher-/Dehnströmungsmodul (8) zur Behandlung der Sprühpulversuspensionen mit dem Innenzylinder mitrotierende Einbauten besitzt, welche entweder wandschabend an der Innenwand des gekühlten Außenzylinders angeordnet sind und/oder verengte Spalte zwischen Innen- und Außenzylinderwand oder zusätzlich in den Einbauten selbst ausbilden, in welchen eine lokale Beschleunigung der Strömung erfolgt und damit Dehnströmungseffekte wirksam werden, womit erfindungsgemäß eine verbesserte Feindispergierung durch alternierendes Ausstreichen (=Dehnen + Scheren) und Abschaben der Fettkristalle bzw. Fettkristallagglomerate an bzw. von der gekühlten Wand erreicht wird.
16. Vorrichtung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Scher-/Dehnströmungsmodul (8) in eine Bypassleitung zu einem Rührbehälter integriert ist, so daß die feindispergierte, im Schermodul (8) behandelte Kristallsuspension in diesem Rührbehälter rückvermischbar wird mit noch nicht mechanisch behandelter Suspension und nach einigen Passagen des Rührbehälterinhaltes durch das Schermodul (8) über einen integrierten 3-Wege-Hahn (13) ein Umschalten des Kreislaufbetriebes auf Zudosierung in die Produktleitung ermöglicht wird.



17. Vorrichtung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Schermodul (8) eine Dosierpumpe (5) vorangeschaltet ist, welche die axiale Durchströmungsgeschwindigkeit des Schermoduls (8) entsprechend der Scherspaltweite dem Dosiermassenstrom und der Kristallkonzentration in der Impfkristallsuspension entsprechend einer Zudosierung von 0,01 bis 0,2 % Kristallanteil zum Produktstrom einstellen läßt und entweder nach einmaligem Direktdurchlauf der Kristallsuspension durch das Schermodul (8) diese in den Produktstrom eindosiert oder aus dem Rührbehälter, in welchem im Schermodul (8) mehrfach behandelte Kristallsuspension rückvermischt wird, diese Suspension in den Produktstrom dosiert.
18. Vorrichtung nach den Ansprüchen 13 und 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Schermodul (8), axial in zwei Zonen geteilt ist, und die erste Zone eine Kühlzone darstellt, die mit Wasser einer Temperatur von ca. 10 bis 15° C gekühlt wird und damit eine starke Kristallbildung (Gemisch von  $\beta_{IV}$ -,  $\beta_V$ - und  $\beta_{VI}$ -Modifikationen) in der Kakaobutterfettschmelze hervorruft, und wobei die zweite Zone mit Kühlwasser einer höheren Temperatur von 25 – 30° C temperiert wird, um die instabilen  $\beta_{VI}$ -Kakaobutterkristalle aufzuschmelzen, den  $\beta_{VI}$ -Modifikationsanteil zu erhöhen und die Viskosität einzustellen, wobei dann die erzeugte Kakaobutterkristallsuspension mit 10 bis 30 % Kristallanteil mit Anteilen von 0 – 50 %  $\beta_V$ - und 50 bis 100 %  $\beta_{VI}$ -Kristallmodifikation mittels Dosierpumpe (5) direkt in den Produktstrom einer vorzukristallisierenden Schokolade oder schoko-

ladeähnlichen Masse mit Impfkristallanteilen zwischen 0,01 und 0,2 % (bezogen auf Gesamtmasse) gleichmäßig zudosiert und danach im Produktstrom schonend, homogen, kontinuierlich vermischt wird.

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Scherspalt zwischen der Außenwand des rotierenden Innenzylinders und der Innenwand des temperierten Außenzylinders in der ersten Kühlstufe klein ist ( $R_i/R_a \geq 0,8$ ), und in der zweiten Kühlstufe groß ist ( $R_i/R_a \leq 0,8$ ), so daß die in der ersten Kühlstufe bei starker Kühlung gebildeten instabilen Kristalle aufgrund starker Scherung (Scherspannungen: 1000 – 2000 Pa) schnell zu stabilen  $\beta_v$ - und  $\beta_{vi}$ -Kristallen umgewandelt werden, und in der zweiten Kühlstufe die Scherung durch die Vergrößerung des Scherspalttes reduziert ist, um eine zusätzliche lokale Erwärmung der mit Kristallen angereicherten Kristallsuspension durch viskose Energiedissipation hinreichend klein zu halten.
20. Vorrichtung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß über eine Steuer-/Regeleinheit für das Schermodul (8) eine Abstimmung der Drehzahl (Stellgröße 1) des Innenzylinders (gegebenenfalls mit Einbauten), der Wandkühltemperatur (Stellgröße 2) des Außenzylinders und dem Massendurchsatz (Stellgröße 3) bzw. der Verweilzeit im Reaktionsraum des Schermoduls (8), letztere eingestellt über die Drehzahl der Dosierpumpe (5) derart erfolgt, daß sich die Austrittstemperatur der Suspension (Ziel-/Regelgröße 1) im Falle von Kakaobutter zwischen 30 und 34,5° C

mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,25^{\circ}\text{C}$  und der Kristallgehalt der Suspension (Ziel-/Regelgröße 2) zwischen 10 und 30 % ( $\pm 1\%$ ) einstellen lassen, wobei durch die über Spaltgeometrie und Drehzahl bestimmte Scherung/Dehnung der Kristallsuspension Impfkristallgrößen von  $\leq 10 - 20\text{ }\mu\text{m}$  entstehen lassen.

21. Vorrichtung nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Steuer-/Regeleinheit zusätzlich ein an der Welle des Schermoduls (8) gemessenes Drehmoment-Meßsignal zugeführt wird, welches unter gegebenen Einstellungen für Drehzahl, Massenstrom und Wandkühltemperatur eine direkte Korrelation mit der erzeugten Impfkristallkonzentration zuläßt und damit eine Kontrolle oder Steuerung der Austrittskristallkonzentration realisieren läßt.
22. Vorrichtung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß der in den Produktstrom des anzuimpfenden Produktes (Schokoladenprodukt) zu integrierende statische Mischer (3) hinreichend große Durchströmungsspalte besitzt, in welchen bei für Schokoladenprodukte relevanten Viskositäten (von ca.  $0,1 - 5\text{ Pas}$ ) und vorgegebenen Massenströmen, die lokale viskose Energiedissipation hinreichend klein bleibt, um eine lokale Erwärmung des Produktes auf Temperaturen größer  $34,5^{\circ}\text{C}$  (bei reinen  $\beta_{\text{VI}}$ -Kakaobutter Kristallkeimen) zu vermeiden, und eine erhöhte Anzahl von  $\geq 10$  bis 12 statischen Mischelementen in Serie geschaltet werden, um eine Mischgüte von 95 % zu gewährleisten

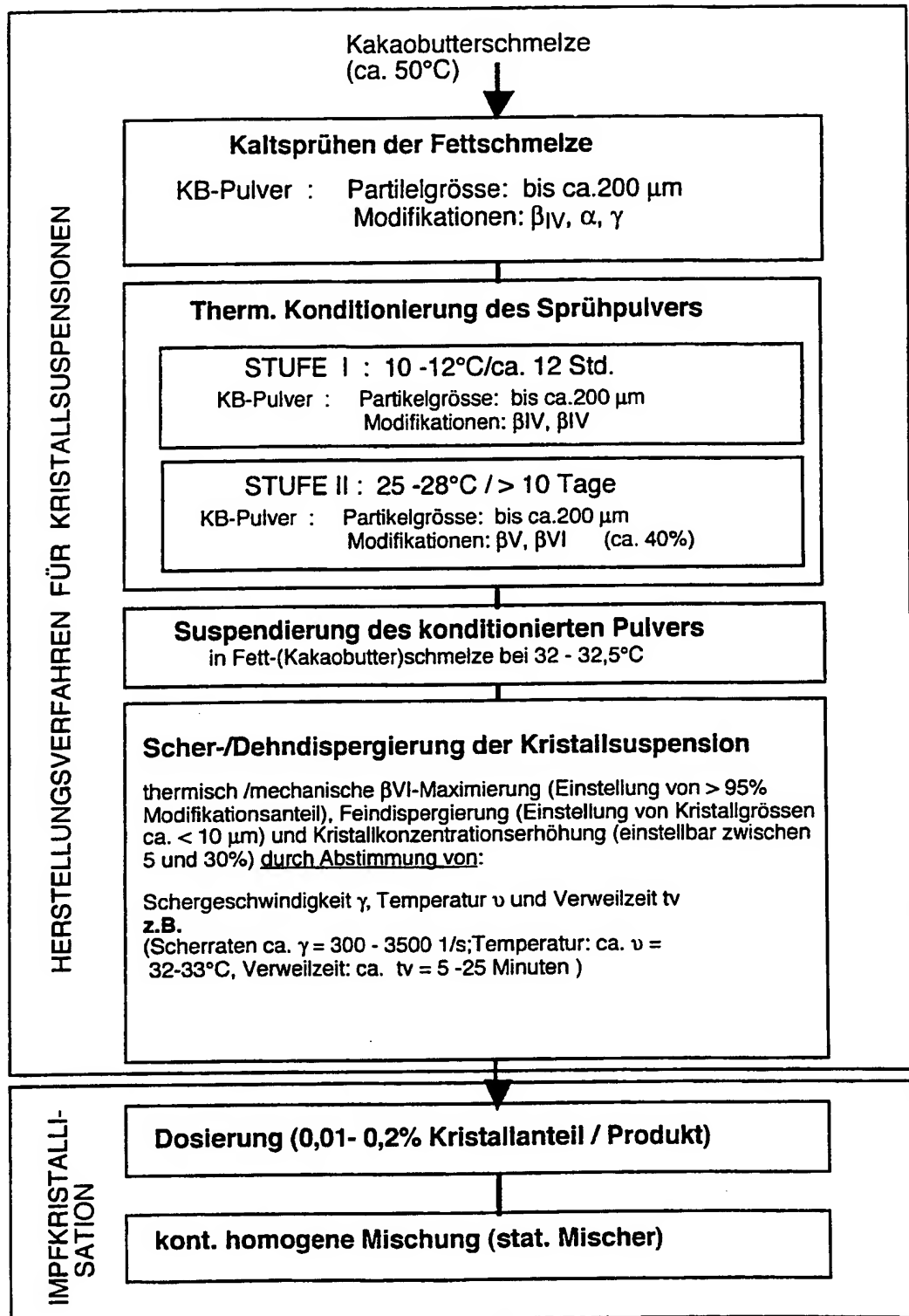


Fig. 1

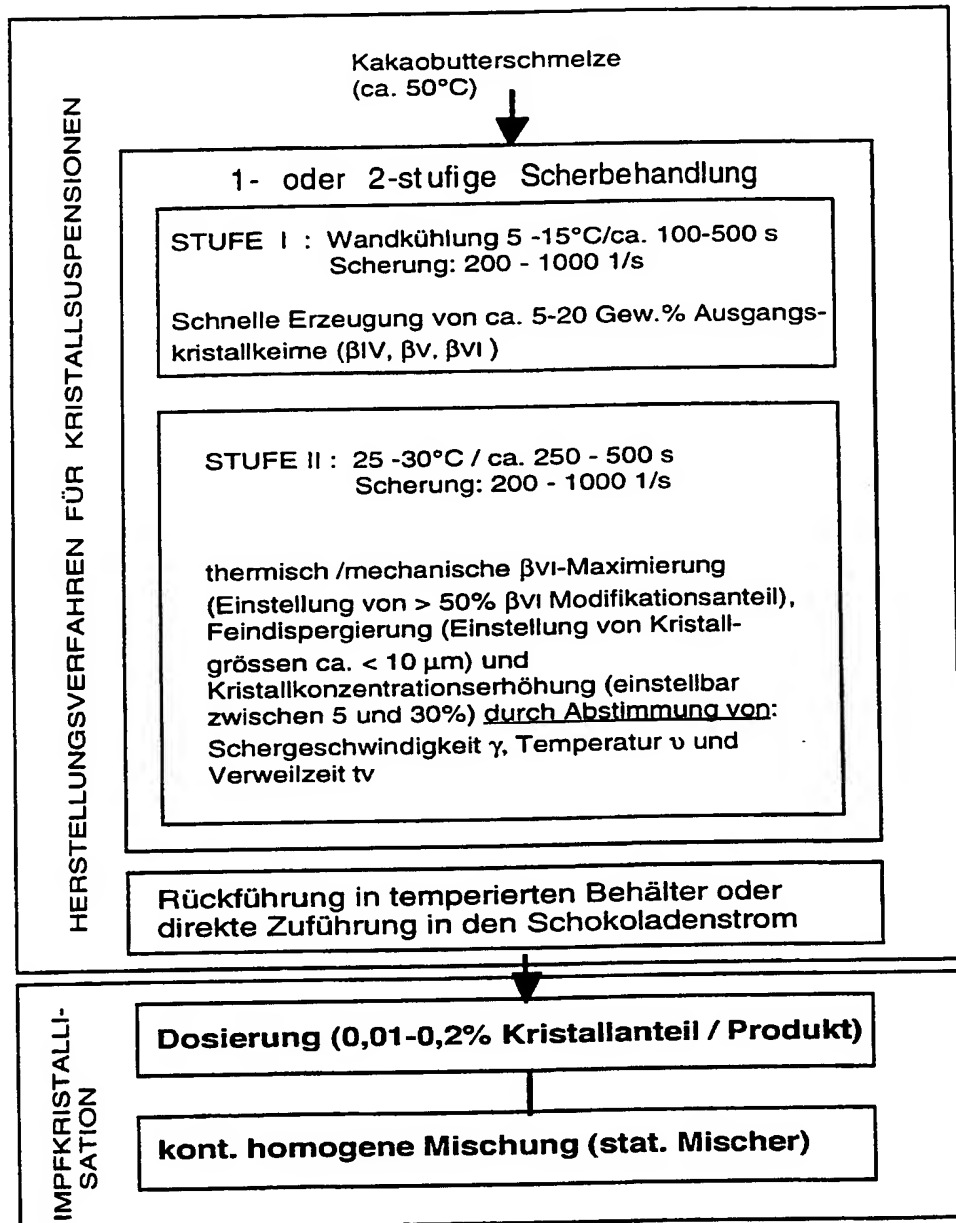


Fig. 2

## IMPFKRISTALLSUSPENSIONS-HERSTELLUNG

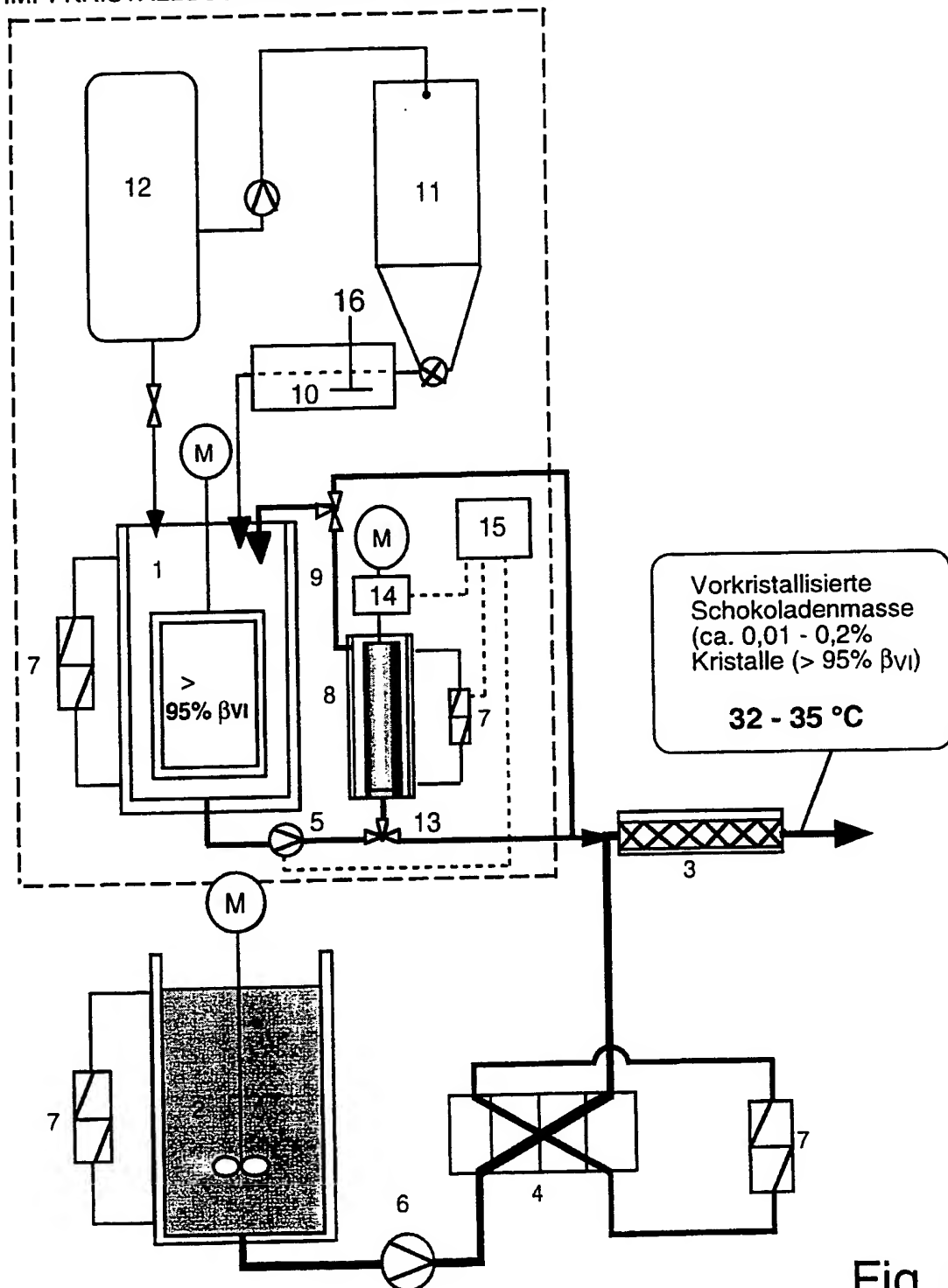
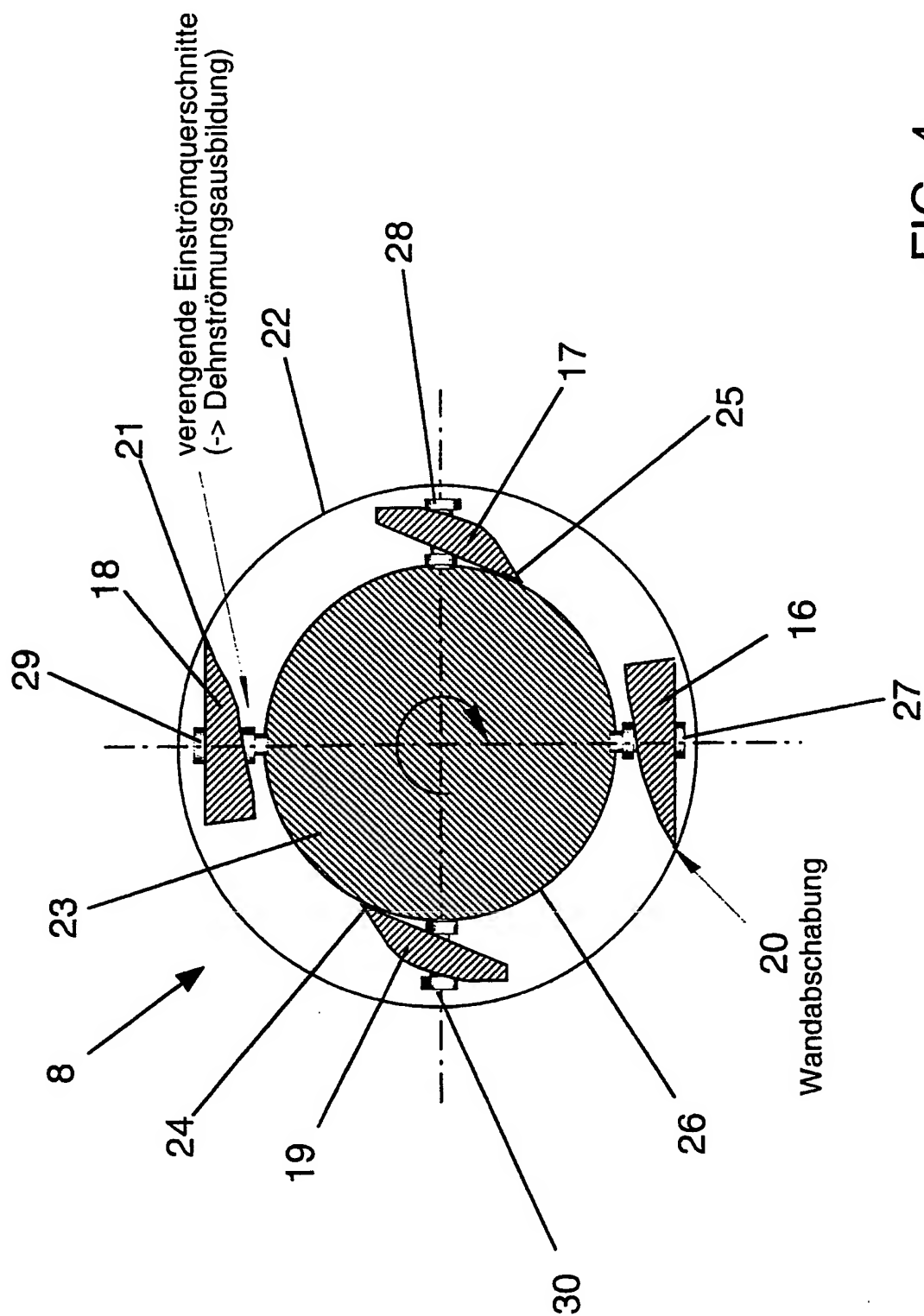


Fig. 3



**FIG. 4**

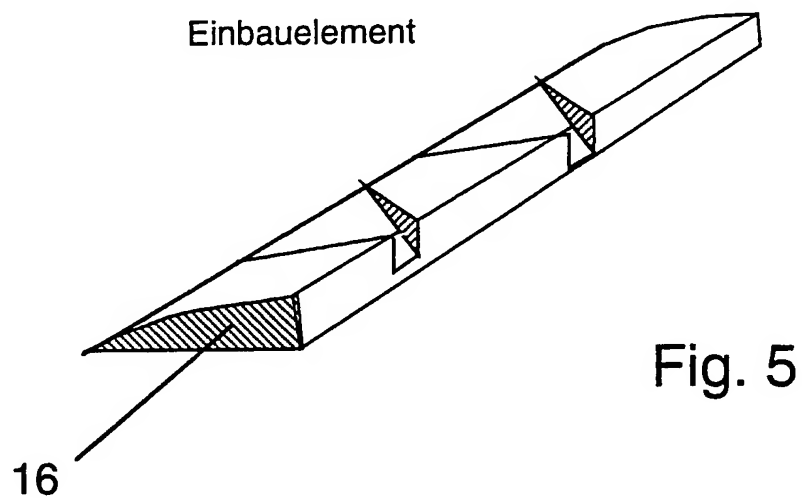


Fig. 5

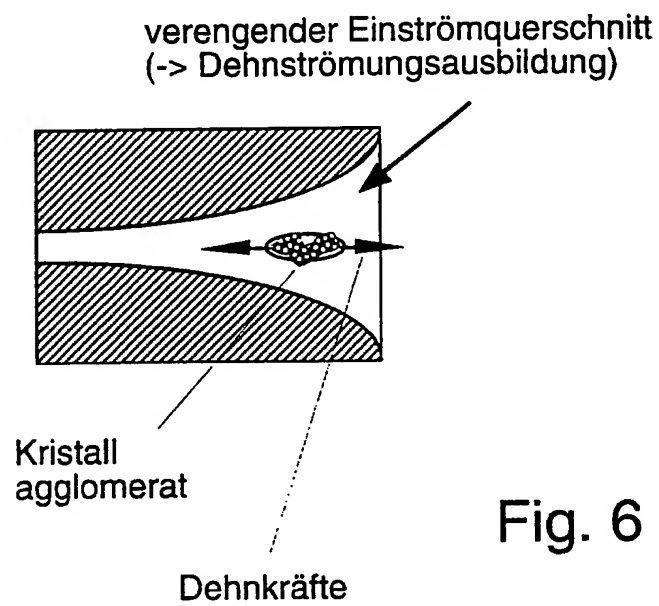


Fig. 6



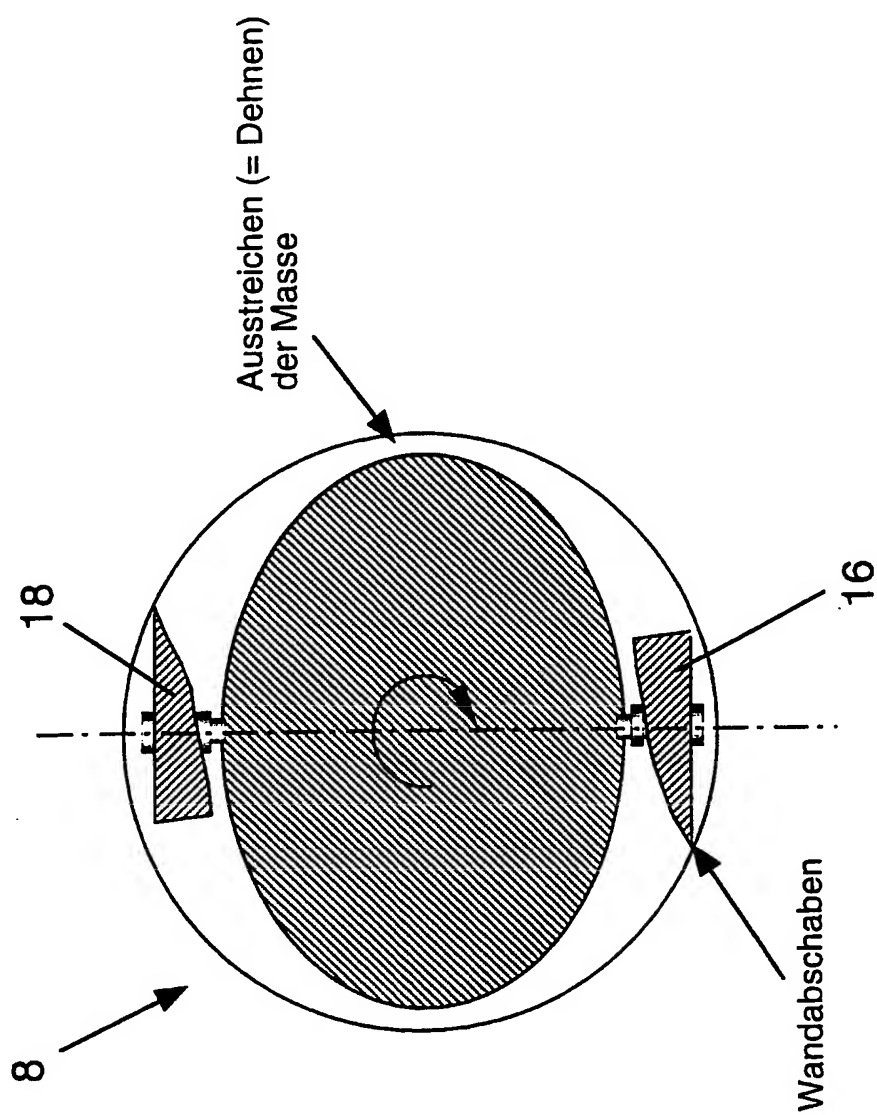


Fig. 7

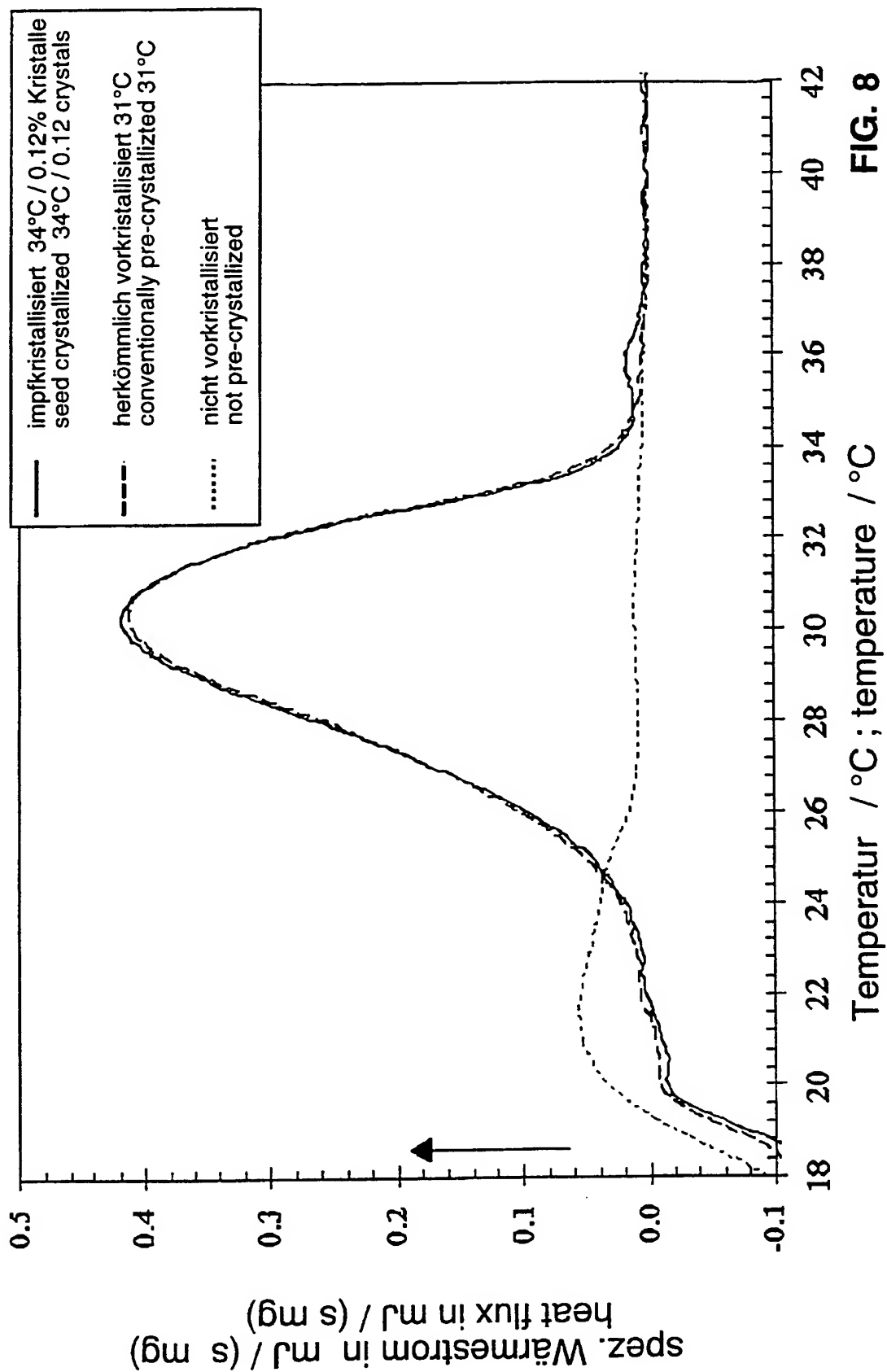
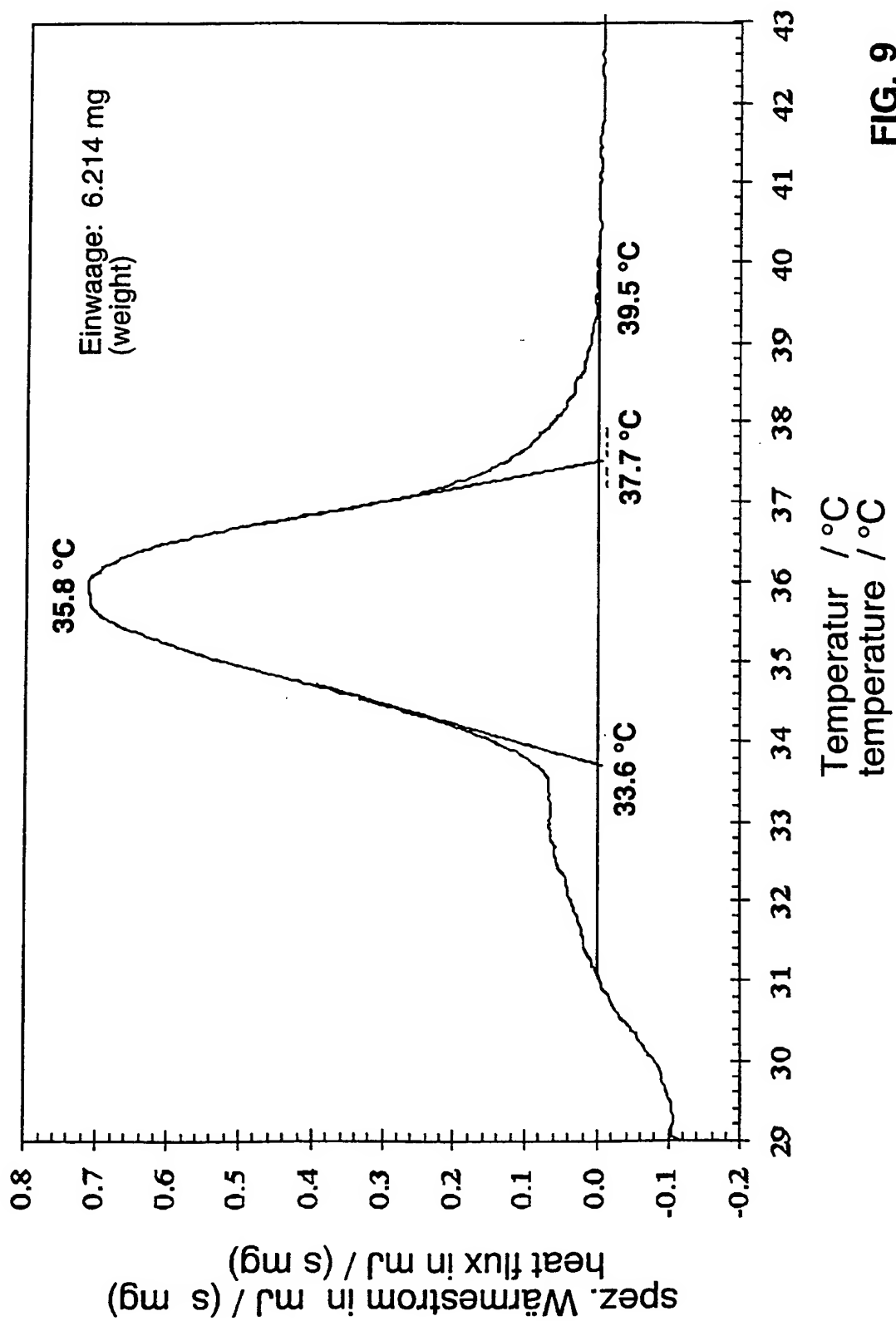


FIG. 8



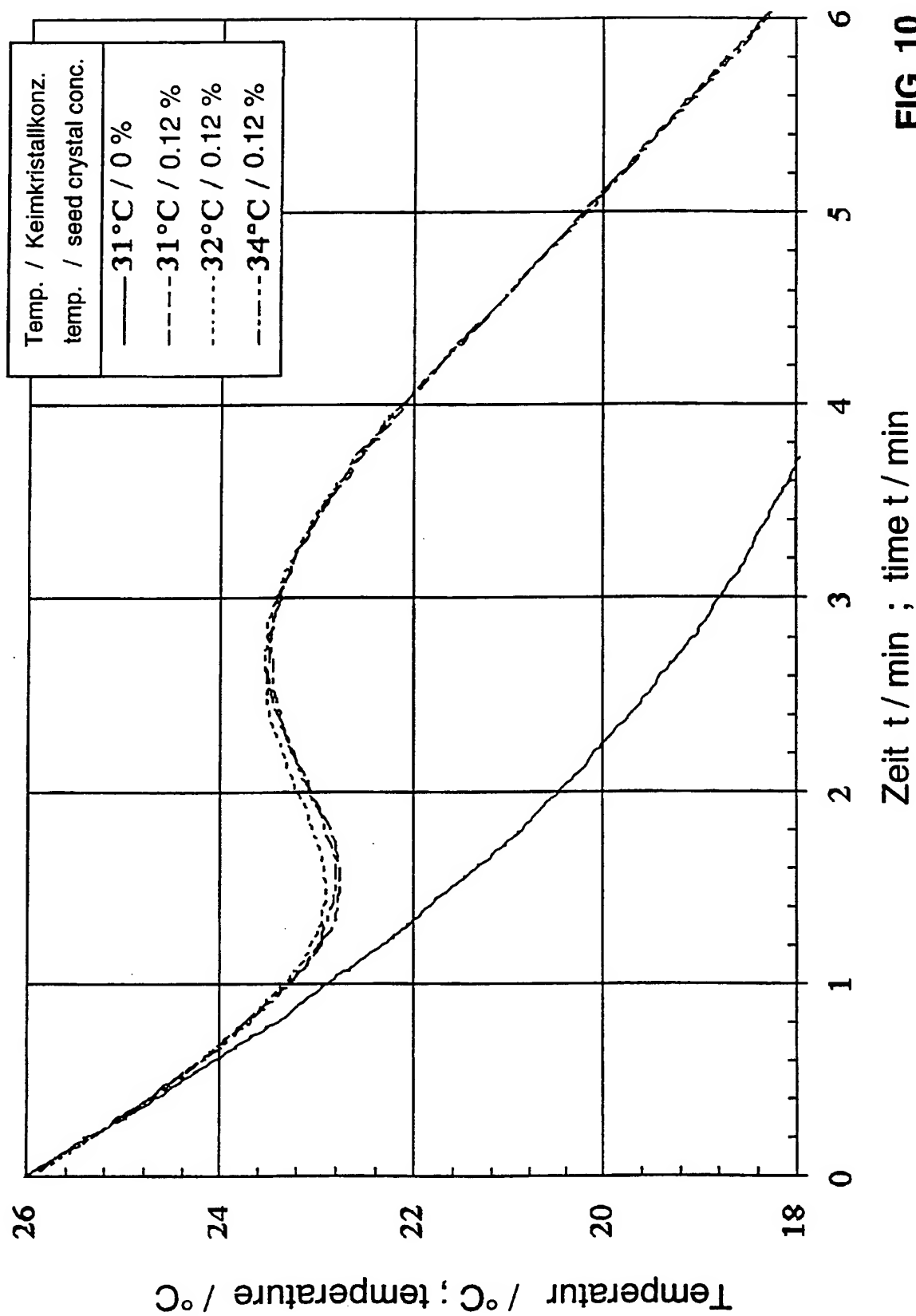


FIG. 10

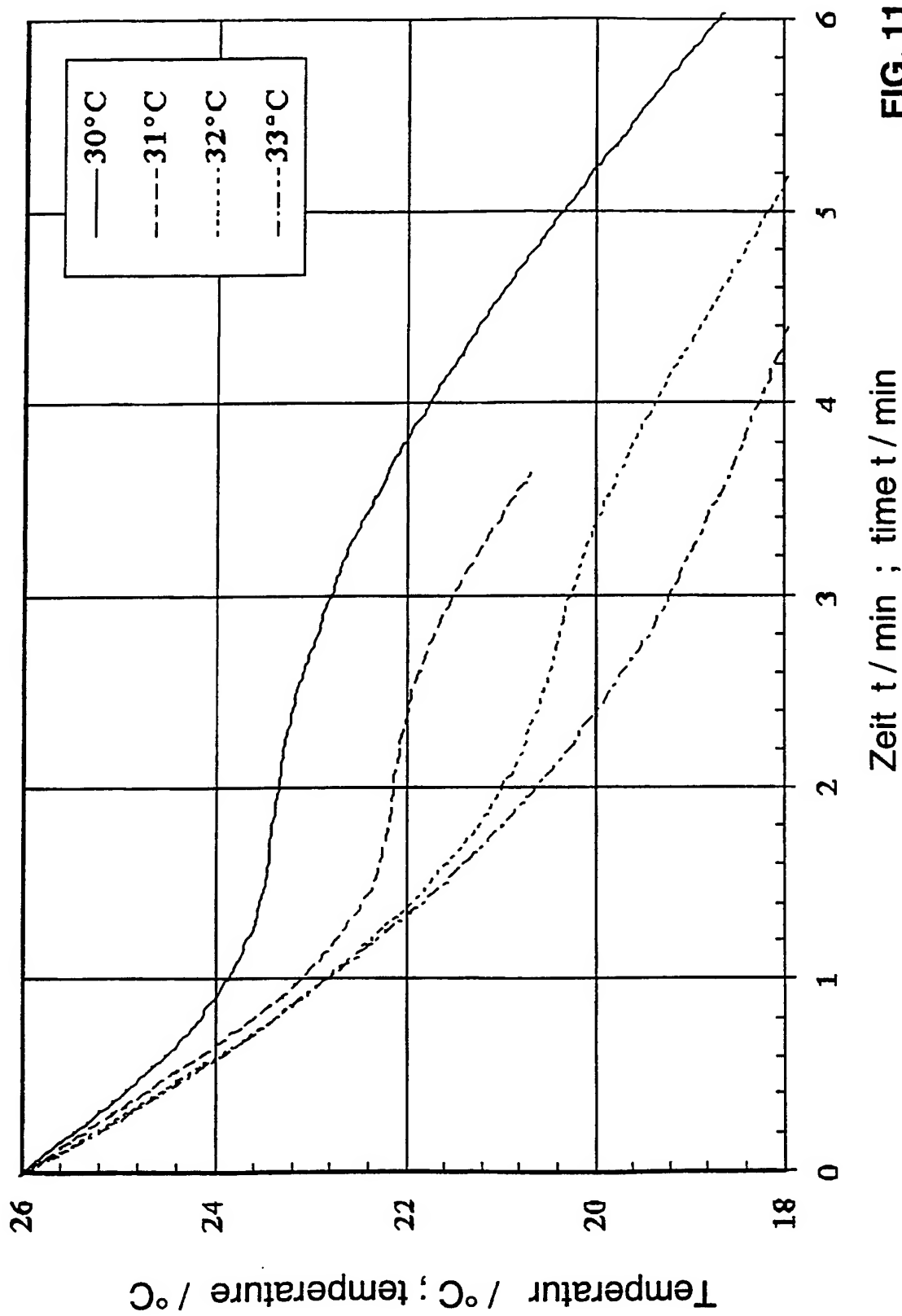
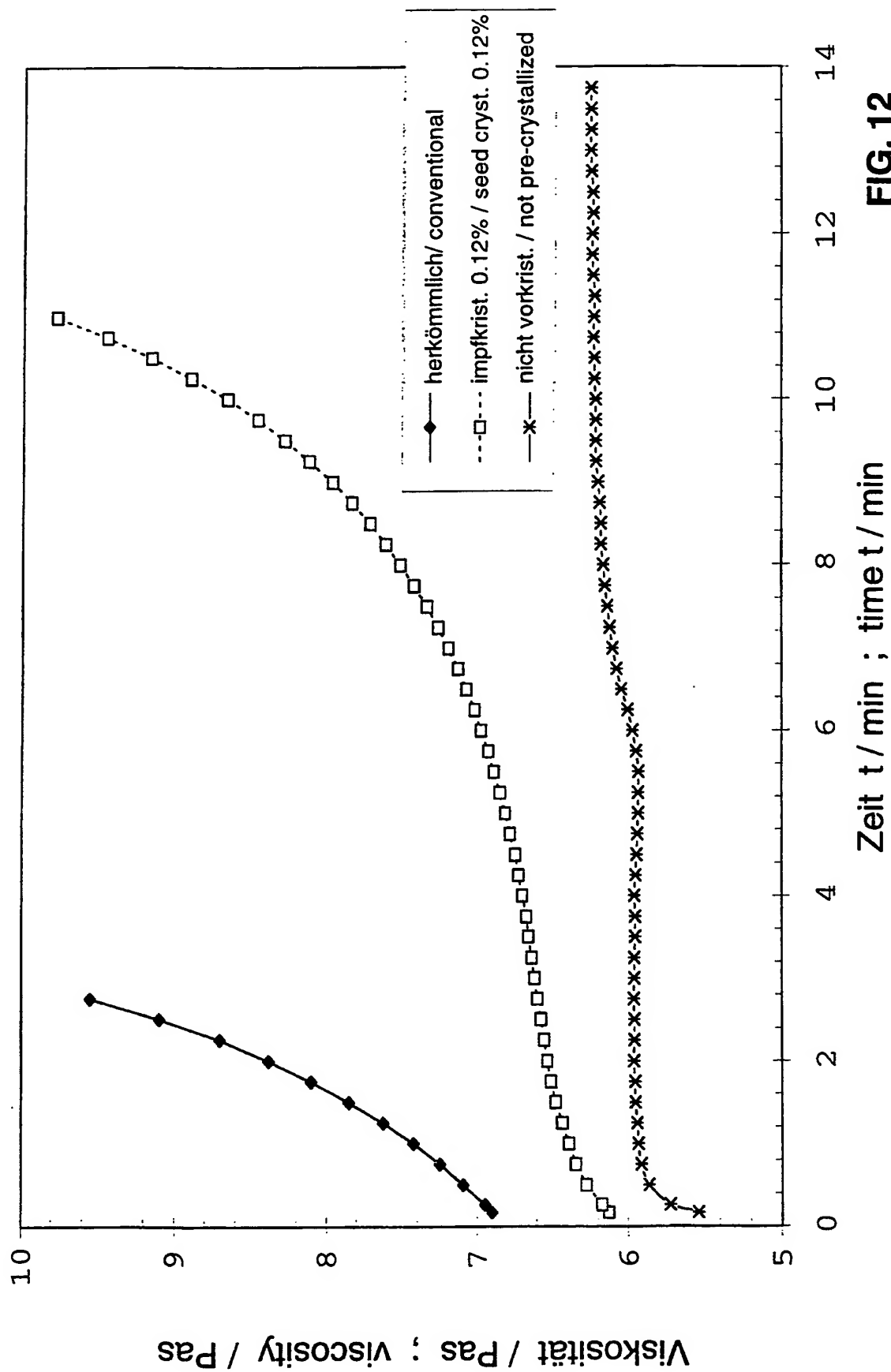
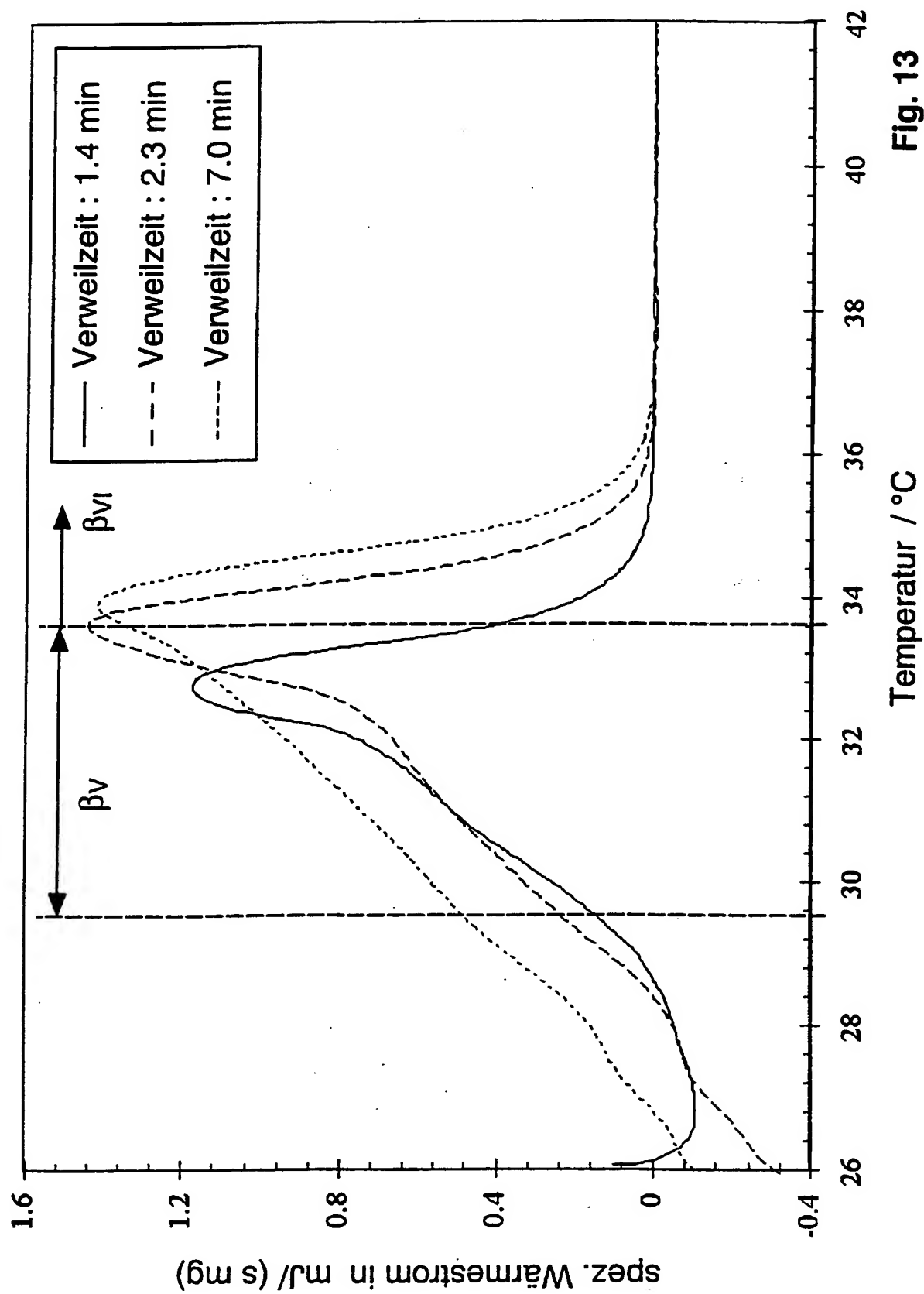
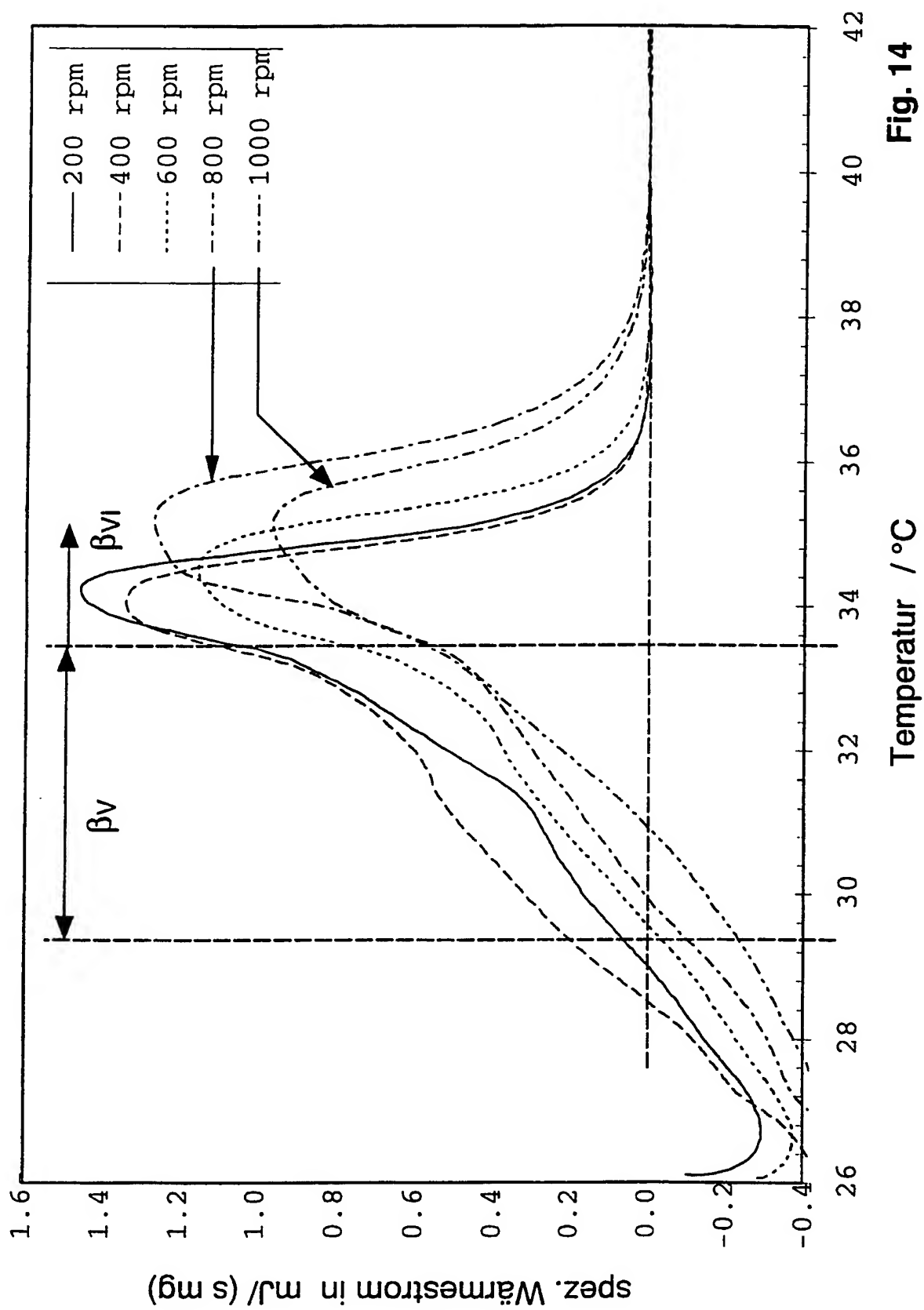


FIG. 11









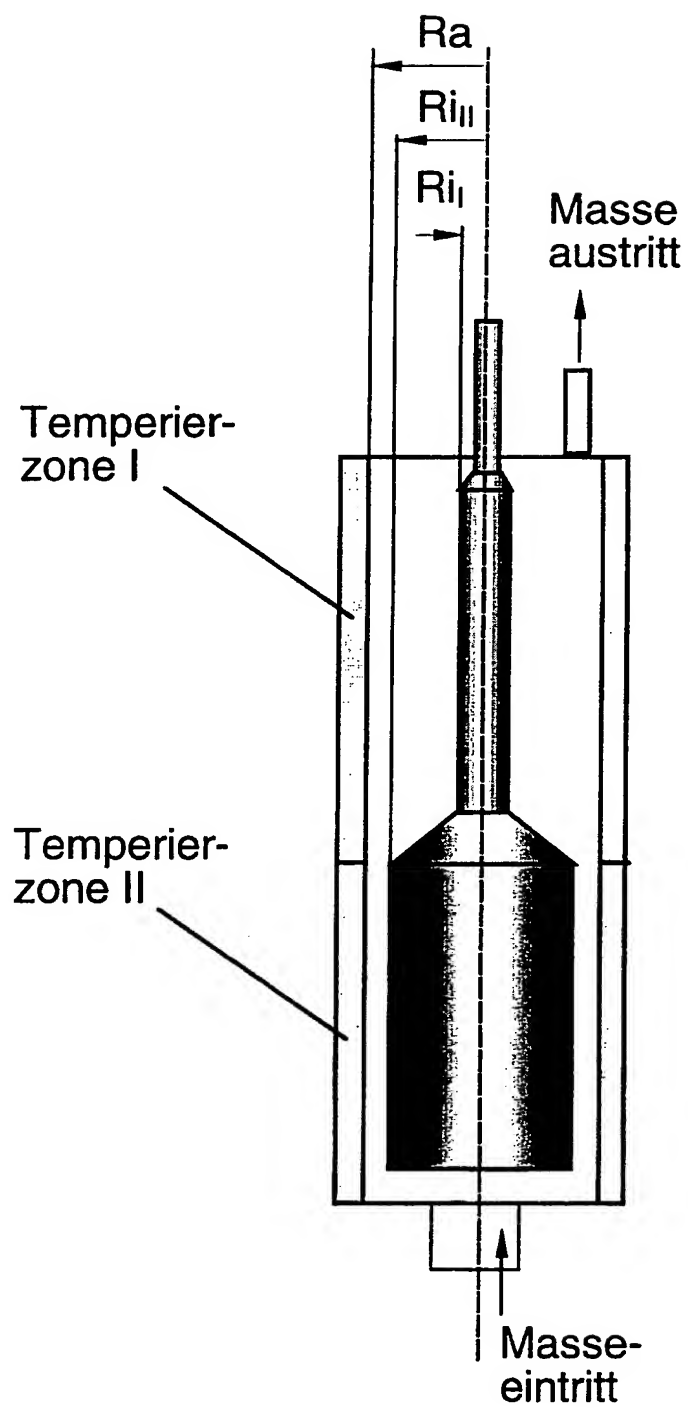


Fig. 15

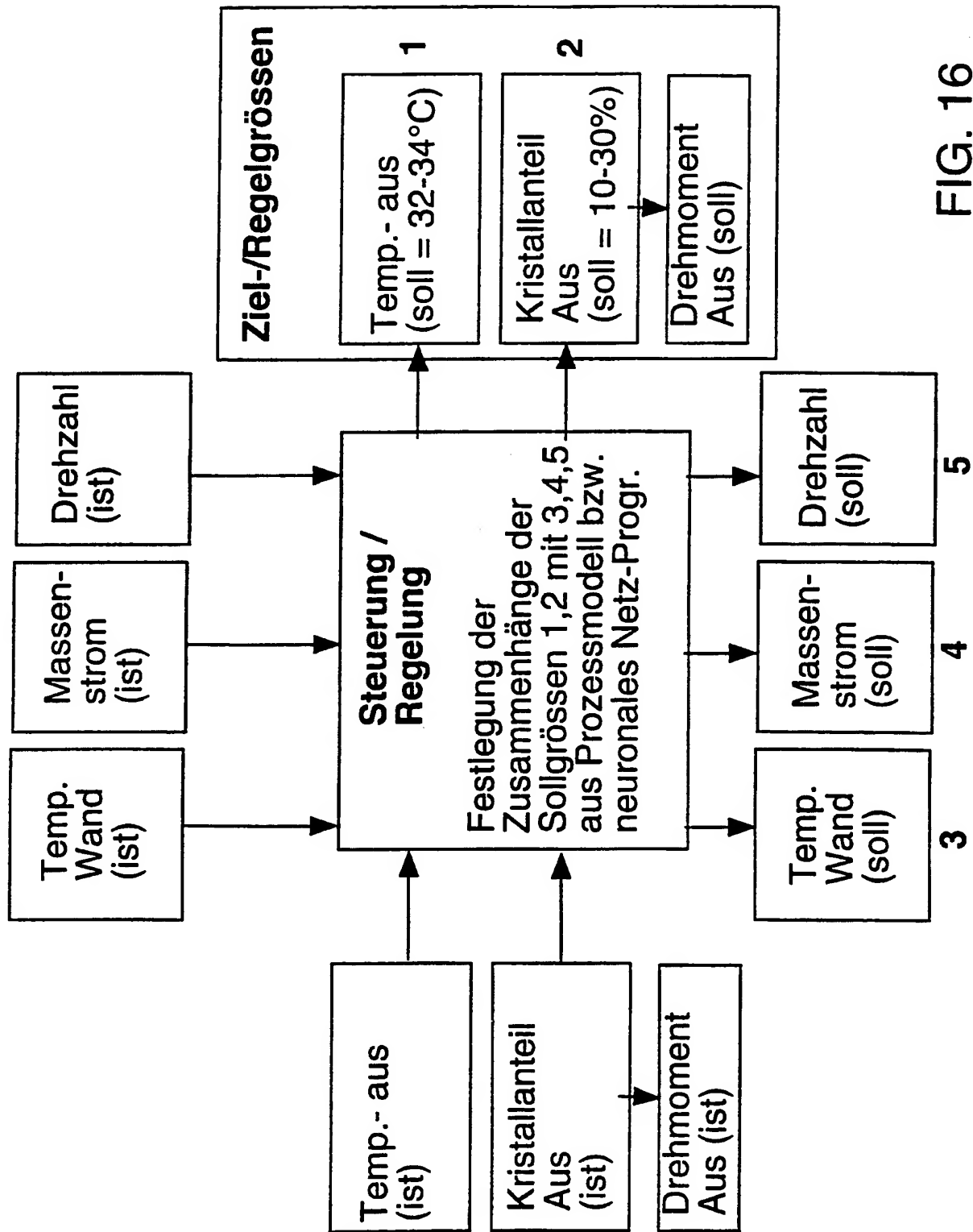


FIG. 16

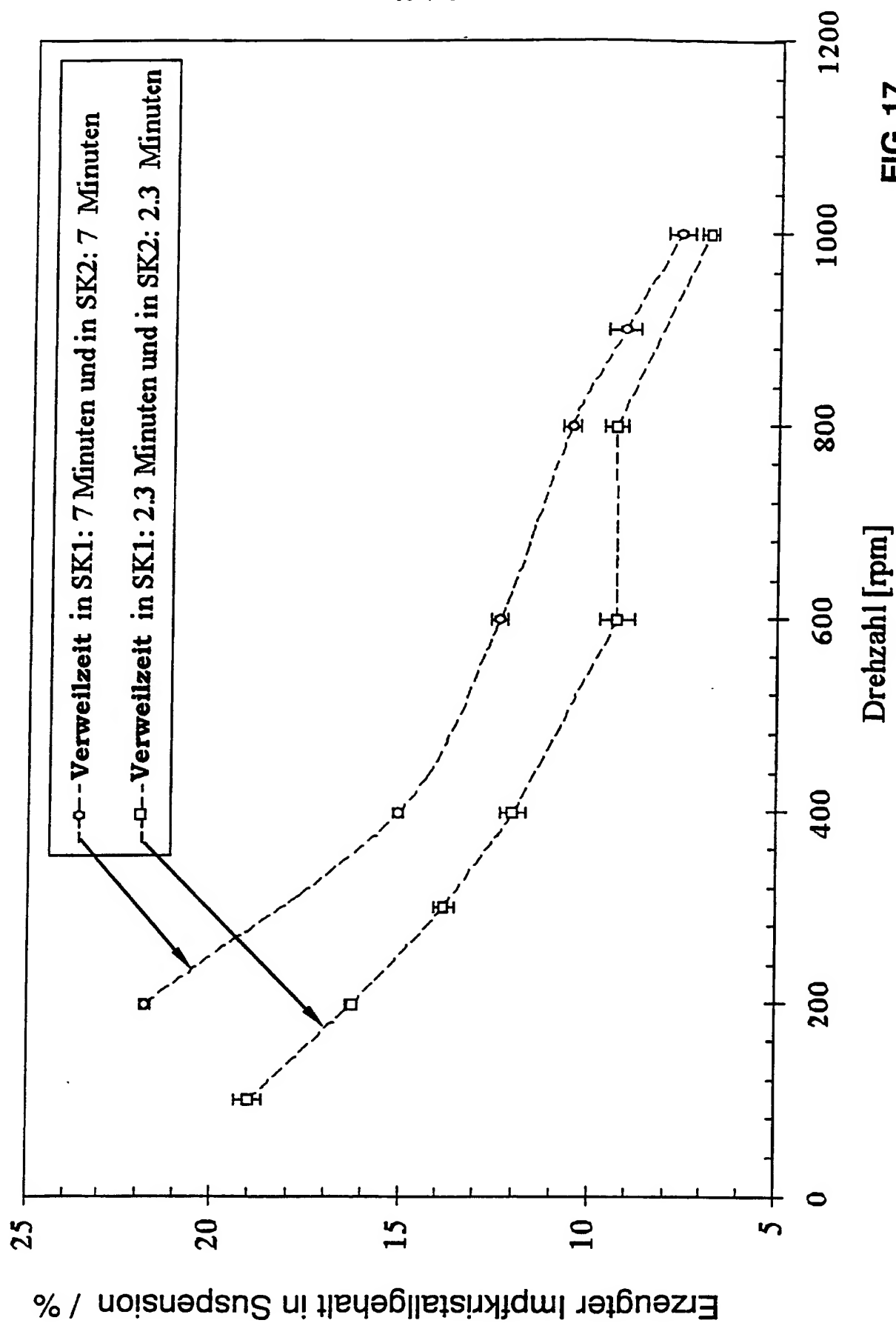


FIG. 17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/03734

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A23G1/18 A23G1/04 A23G1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A23G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 521 205 A (UNILEVER PLC) 7 January 1993 (1993-01-07) the whole document ---	1-22
A	EP 0 496 310 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 29 July 1992 (1992-07-29) abstract page 2, line 35 -page 4, line 39 claims; examples ---	1-22
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 562 (C-0788), 13 December 1990 (1990-12-13) & JP 02 242639 A (ASAHI DENKA KOGYO KK), 27 September 1990 (1990-09-27) abstract --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 January 2000

Date of mailing of the international search report

04/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boddaert, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: onal Application No

PCT/EP 99/03734

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 30108 A (MARS INC) 16 July 1998 (1998-07-16) cited in the application abstract page 55, line 14 - line 20 ---	1
A	US 4 594 194 A (DIEFFENBACHER ALBRECHT) 10 June 1986 (1986-06-10) -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03734

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0521205 A	07-01-1993	AT 121593 T DE 69109281 D DE 69109281 T JP 6284864 A US 5342644 A	15-05-1995 01-06-1995 09-11-1995 11-10-1994 30-08-1994
EP 0496310 A	29-07-1992	CH 681846 A IL 100496 A	15-06-1993 30-03-1995
JP 02242639 A	27-09-1990	JP 2733286 B	30-03-1998
WO 9830108 A	16-07-1998	AU 5819398 A EP 0964618 A	03-08-1998 22-12-1999
US 4594194 A	10-06-1986	CH 658163 A CA 1214064 A DE 3471495 A EP 0139177 A GB 2147605 A, B IN 158233 A JP 60101197 A PH 22071 A SG 66287 G	31-10-1986 18-11-1986 30-06-1988 02-05-1985 15-05-1985 27-09-1986 05-06-1985 20-05-1988 04-03-1988

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 99/03734

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A23G1/18 A23G1/04 A23G1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A23G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 521 205 A (UNILEVER PLC) 7. Januar 1993 (1993-01-07) das ganze Dokument ---	1-22
A	EP 0 496 310 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 29. Juli 1992 (1992-07-29) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 35 -Seite 4, Zeile 39 Ansprüche; Beispiele ---	1-22
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 562 (C-0788), 13. Dezember 1990 (1990-12-13) & JP 02 242639 A (ASAHI DENKA KOGYO KK), 27. September 1990 (1990-09-27) Zusammenfassung --- -/-	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Januar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boddaert, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03734

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 30108 A (MARS INC) 16. Juli 1998 (1998-07-16) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 55, Zeile 14 - Zeile 20 ----	1
A	US 4 594 194 A (DIEFFENBACHER ALBRECHT) 10. Juni 1986 (1986-06-10) -----	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03734

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0521205 A	07-01-1993	AT 121593 T	15-05-1995
		DE 69109281 D	01-06-1995
		DE 69109281 T	09-11-1995
		JP 6284864 A	11-10-1994
		US 5342644 A	30-08-1994
EP 0496310 A	29-07-1992	CH 681846 A	15-06-1993
		IL 100496 A	30-03-1995
JP 02242639 A	27-09-1990	JP 2733286 B	30-03-1998
WO 9830108 A	16-07-1998	AU 5819398 A	03-08-1998
		EP 0964618 A	22-12-1999
US 4594194 A	10-06-1986	CH 658163 A	31-10-1986
		CA 1214064 A	18-11-1986
		DE 3471495 A	30-06-1988
		EP 0139177 A	02-05-1985
		GB 2147605 A, B	15-05-1985
		IN 158233 A	27-09-1986
		JP 60101197 A	05-06-1985
		PH 22071 A	20-05-1988
		SG 66287 G	04-03-1988